

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Studijní program: Analytická chemie



Použití iontových kapalin jako součástí elektrolytů
pro ampérometrické sensory plynů a Li-iontové baterie

Applications of ionic liquids in electrolytes
for amperometric gas sensors and Li-ion batteries

Disertační práce

Praha 2011

Mgr. Martina Nádherná

Školitel:

prof. RNDr. František Opekar, CSc.

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie

Školitel konzultant:

RNDr. Jakub Reiter, Ph.D.

Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i.

Tato práce byla vypracována na dvou pracovištích – na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a na Ústavu anorganické chemie Akademie věd České republiky pod vedením školitelů prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. a RNDr. Jakuba Reitera, Ph.D. Svým školitelům děkuji za podporu a spolupráci při řešení vědeckovýzkumných úkolů.

Tato práce vznikla v letech 2007 až 2011 za finanční podpory Akademie věd České republiky (projekt AV0Z40320502), Grantové agentury Akademie věd České republiky (granty KJB200320901) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (výzkumné centrum LC523, výzkumný projekt MSM0021620857).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze 13. 7. 2011

.....

podpis

SOUHRN

Náplní disertační práce byla příprava a charakterizace nových aprotických elektrolytů na bázi iontových kapalin pro solid-state elektrochemické sensory plynů a pro elektrochemické akumulátory elektrické energie – sekundární lithno-iontové baterie.

V oblasti vývoje solid-state ampérometrického sensoru pro NO₂ se výzkum zaměřil na vývoj nového pevného elektrolytu. Tento elektrolyt je vyvíjen jako systém iontové kapaliny ukotvené ve struktuře polymeru, kdy iontová kapalina spojuje vlastnosti rozpouštědla a rozpuštěné soli. Tudíž elektrolyt neobsahuje žádnou těkavou organickou složku a je dlouhodobě chemicky i elektrochemicky stálý. Byla připravena řada elektrolytů s polymery nebo makromonomery na bázi methakrylátů s iontovými kapalinami na bázi imidazolia. Bylo optimalizováno jejich složení, především poměr polymer-iontová kapalina. Elektrolyty byly úspěšně otestovány v solid-state sensoru pro NO₂ se zlatou sítčkou jako indikační elektrodou. Výzkum těchto elektrolytů zahrnoval jak stanovení základních elektrochemických parametrů, tak studium vlastností sensoru s těmito elektrolyty za různých podmínek. Byl studován vliv vlhkosti atmosféry, geometrické plochy a perimetru zlaté sítkové pracovní elektrody i interferentů na odezvu a citlivost sensoru.

Pro nové a bezpečné lithno-iontové baterie byly připraveny iontové kapaliny na bázi imidazolia a pyrrolidinia s perfluorovanými anionty. Rozpuštěním lithné soli (LiTFSI, LiFSI nebo LiPF₆) ve vhodné iontové kapalině byly připraveny kapalně elektrolyty pro lithno-iontové baterie. Tyto elektrolyty byly následně charakterizovány z elektrochemického i materiálového hlediska a jejich složení bylo upraveno tak, aby bylo dosaženo dostatečné iontové vodivosti ($3 - 6 \text{ mS cm}^{-1}$ při $55 - 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$), vysoké elektrochemické stability (dostupné potenciálové okno větší než 5 V) a vysoké tepelné stability (min. $250 - 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Nejvhodnější kandidáti byli následně testováni v experimentálních elektrochemických celách s materiálem pro záporné (grafit) i kladné (Li₂FeSiO₄) elektrody lithno-iontové baterie. Oba materiály (grafit i Li₂FeSiO₄) jsou s těmito elektrolyty kompatibilní a je možné je společně použít při vývoji a konstrukci nové lithno-iontové baterie s výrazně vyšší bezpečností a nižším rizikem používání.

SUMMARY

The dissertation presents the results of preparation and characterisation of new aprotic electrolytes based on ionic liquids for the solid-state electrochemical gas sensors and for the electrochemical energy storage devices – secondary lithium-ion batteries.

In the part dealing with the solid-state amperometric sensor for NO₂ research was aimed at development of new solid electrolyte. This electrolyte is developed as a system of ionic liquid embedded in the structure of a polymer, when the ionic liquid joints the properties of a solvent and a dissolved salt. The electrolyte therefore does not contain any volatile component and is long-term chemically and electrochemically stable. Several series of electrolytes were prepared with different polymers or macromonomers and imidazolium-based ionic liquids. The composition, especially the polymer-IL ratio was optimized. The electrolytes were successfully tested in a solid-state NO₂ sensor with a gold minigrid serving as the indicating electrode. The research included the determination of basic electrochemical parameters and study of the sensor behaviour under different conditions. The influence of atmosphere humidity, geometrical size and perimeter length of the gold minigrid indicating electrode, and interferents on the sensor response and sensitivity was studied.

For the new and safe lithium-ion batteries, imidazolium- and pyrrolidinium-based ionic liquids with perfluorinated anions were prepared. By dissolving a lithium salt (LiTFSI, LiFSI or LiPF₆) in a suitable ionic liquid, liquid electrolytes for lithium-ion batteries were prepared. The electrolytes were consequently characterized from the electrochemical and material point of view and their composition was optimized to achieve sufficient ionic conductivity (3 – 6 mS cm⁻¹ at 55 – 60 °C), high electrochemical stability (accessible window over 5 V) and high thermal stability (up to 250 – 450 °C). The most suitable candidates were tested in the experimental electrochemical cells with a material for negative (graphite) as well as for positive (Li₂FeSiO₄) electrodes of the lithium-ion batteries. Both materials (graphite and Li₂FeSiO₄) are compatible with these electrolytes and can be used together in development and construction of new lithium-ion battery with remarkably higher safety and lower risk level.

OBSAH

PŘEDMLUVA – CÍL PRÁCE	8
1 ÚVOD	9
1.1 Iontové kapaliny	9
1.2 Elektrochemické sensory plynů	11
1.2.1 Ampérometrické sensory plynů	12
1.2.2 Použití iontových kapalin v senzorech plynů	13
1.2.3 Oxid dusičitý, jeho stanovení a detekce.....	14
1.3 Lithno-iontové baterie.....	16
1.3.1 Elektrolyty pro Li-ion baterie	18
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
2.1 Použité chemikálie a metody jejich úpravy	23
2.2 Syntéza iontových kapalin	24
2.3 Příprava polymerních elektrolytů	25
2.4 Konstrukce sensoru.....	26
2.4.1 Aparatura pro testování solid-state ampérometrického sensoru	28
2.4.2 Aparatura pro měření potenciálu pseudoreferentní elektrody	29
2.5 Elektrochemická měření poločlánků Li/grafit a Li/Li ₂ FeSiO ₄	29
2.5.1 Příprava elektrod.....	29
2.5.2 Příprava elektrolytů.....	30
2.5.3 Elektrochemická charakterizace poločlánků	30
2.6 Další použité přístroje a postupy pro charakterizaci elektrolytů	32
3 VÝSLEDKY A DISKUSE	33
3.1 Vývoj a testování systémů polymer-iontová kapalina pro NO ₂ sensor	33
3.1.1 Základní elektrochemické charakteristiky vhodného elektrolytu	33
3.1.2 Termická stabilita elektrolytu	36
3.2 Testování systémů polymer-iontová kapalina v sensoru pro NO ₂	38
3.2.1 Steady-state voltametrická křivka – optimalizace pracovního potenciálu sensoru s Au pracovní elektrodou	38
3.2.2 Koncentrační závislost sensoru.....	38
3.2.3 Závislost citlivosti na geometrické ploše indikační elektrody a na relativní vlhkosti	41

3.2.4	Vliv změn ve složení spe na odezvu sensoru.....	43
3.2.5	Vliv interferentů.....	44
3.2.6	Závislost potenciálu pseudoreferentní Pt/air elektrody na relativní vlhkosti.....	44
3.2.7	Testování sensoru s RVC indikační elektrodou.....	46
3.3	Testování iontových kapalin pro Li-ion baterie.....	47
3.3.1	Teplotní stabilita iontových kapalin jako elektrolytů	47
3.3.2	Vodivost studovaných elektrolytů s iontovými kapalinami	48
3.3.3	Elektrochemická stabilita elektrolytů	50
3.3.4	Stabilita hliníkového kolektoru proudu	52
3.3.5	Cyklická voltametrie iontových kapalin na grafitu.....	54
3.4	Galvanostatická měření aktivních materiálů pomocí Li-poločlánků.....	56
3.4.1	Křemičitan železnato-lithný.....	56
3.4.2	Grafit.....	60
4	ZÁVĚR.....	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK	72
	PŘÍLOHY – PUBLIKACE.....	75

PŘEDMLUVA – CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo připravit nové kapalné elektrolyty na bázi iontových kapalin a nové tuhé binární elektrolyty polymer-iontová kapalina a charakterizovat jejich materiálové a elektrochemické vlastnosti (teplotní stabilita, iontová vodivost, elektrochemická stabilita). Ve spojení s jejich charakterizací bylo úkolem optimalizovat složení těchto elektrolytů tak, aby bylo dosaženo takových vlastností, které umožní jejich aplikaci v elektrochemických systémech jako jsou sekundární lithno-iontové baterie a miniaturizované chemické sensory plynů. Mezi tyto vlastnosti patří vysoká tepelná stabilita, minimální nebo nulová tenze par (absence těkavých organických rozpouštědel), iontová vodivost v řádu $5 \cdot 10^{-4}$ až $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ v rozmezí teplot 20 – 60 °C a elektrochemická stabilita v rozmezí 4 – 5 V.

V části věnované vývoji elektrolytů pro solid-state elektrochemické sensory se výzkum zaměřil na systémy polymer-iontová kapalina. Sensor neobsahující nežádoucí kapalnou těkavou složku vykazuje značnou funkční stálost, fyzickou odolnost a lze jej snadno miniaturizovat. Kromě optimalizace těchto elektrolytů (hledání vhodné kombinace a složení polymeru a iontové kapaliny) a zjištění jejich materiálových vlastností bylo úkolem optimalizovat a popsat detekční podmínky vhodné pro stanovení oxidu dusičitého v atmosféře v nízkých koncentracích.

V části věnované lithno-iontovým bateriím se výzkum zaměřil na vývoj nových kapalných elektrolytů na bázi iontových kapalin. V souvislosti se současnými požadavky na vyšší bezpečnost lithno-iontových baterií pro elektrická a hybridní vozidla bylo nedílnou součástí práce nalézt vhodné materiály pro zápornou a kladnou elektrodu Li-ion baterie, které jsou kompatibilní s novými elektrolyty a zároveň splňují požárně bezpečnostní i environmentální požadavky. Tyto materiály byly následně důkladně testovány v experimentálních celách s novými elektrolyty.

1 ÚVOD

1.1 Iontové kapaliny

Iontové kapaliny (ILs) jsou iontové látky mající teplotu tání nižší než 100 °C [1, 2]. Kladné a záporné ionty jsou navzájem vázány iontovými vazbami, jako je tomu u běžných solí. U běžných solí je teplota tání vysoká (např. KCl taje při 770 °C), iontové kapaliny jsou za laboratorní teploty kapalné a tají často i při teplotách pod 0 °C. Proto se často používá termín „room temperature ionic liquids“ RTILs [3]. Iontové kapaliny mají kromě kapalného stavu v širokém teplotním rozmezí i jiné unikátní vlastnosti. Patří mezi ně např. téměř nulová tenze par, vysoký obsah iontů zodpovědný za velmi dobrou iontovou vodivost a vysoká teplotní stabilita. Ve srovnání s většinou organických látek jde také o látky chemicky i elektrochemicky velmi stálé [4, 5]. Definice iontové kapaliny pomocí nízké teploty tání a přítomnosti iontů je velice široká a mezi iontové kapaliny lze zahrnout obrovské množství látek.

Předchůdcem iontových kapalin byly nízkotající anorganické soli a jejich eutektické směsi. Protože i nejnižší tající eutektika těchto solí tají při teplotě vyšší než 100 °C (např. směs NaCl/AlCl₃ taje při 107 °C), nespadají do kategorie iontových kapalin. První iontová kapalina byla připravena pravděpodobně v polovině 19. století, kdy byl popsán vznik „červeného oleje“ při Friedel-Craftsově alkylaci za použití katalyzátoru AlCl₃. Tato látka byla daleko později identifikována pomocí nukleární magnetické spektroskopie, NMR, jako iontová kapalina – směs tetrachlorohlinitanů různých karbokationtů [6]. V roce 1914 byla publikována P. Waldenem [7] příprava iontové kapaliny – dusitanu ethylamonného o teplotě tání 12 °C. Tento objev dlouhou dobu nepřitahoval pozornost vědců, teprve v 70. a 80. letech 20. století byl iniciován výzkum sloučenin (především pro použití v bateriích), které by měly iontový charakter i nízký bod tání.

Tzv. iontové kapaliny první generace obsahovaly tetrachlorohlinitanový aniont, který je velmi nestálý na vzduchu a především ve vodném prostředí [8, 9, 10]. V 90. letech se objevily nové iontové kapaliny druhé generace obsahující nekoordinující anionty stálé vůči hydrolyze a oxidaci [11, 12], např. hexafluorofosforečnan nebo tetrafluoroboritan.

Obecně lze iontové kapaliny rozdělit podle charakteru jejich kationtu na imidazoliové, pyridiniové, pyrrolidiniové, alkylamonné, alkylsulfoniové a alkylfosfoniové. Nejběžnější anionty iontových kapalin jsou hexafluorofosforečnan, tetrafluoroboritan,

dusičnan, chloristan, methylsulfonát, dikyanamid, octan, trifluoromethansulfonát, bis(trifluoromethansulfonyl)imid (TFSI). Chloridy, bromidy a jodidy s příslušnými kationty tvoří také nízkotající soli, ale slouží spíše jako prekurzory pro přípravu iontových kapalin s výše zmíněnými anionty.

Strukturu iontových kapalin lze přizpůsobit různým aplikacím jako jsou lithno-iontové baterie, palivové články, superkondenzátory, solární články, sensory aj.; mohou také sloužit jako sušidla, reakční média a rozpouštědla. Nahrazují organická těkavá rozpouštědla a jsou proto spojována s tzv. zelenou chemií přátelskou vůči životnímu prostředí [13].

Vhodnou volbou iontového páru nebo změnou struktury kationtu či aniontu lze ovlivnit jejich vlastnosti jako např. teplotu tání, rozpouštěcí vlastnosti, viskozitu, fázové chování [14]. Jeden z důležitých a známých faktorů ovlivňujících viskozitu ILs je struktura aniontu. Nejnížší viskozitu mají ILs obsahující malé anionty, které se neúčastní žádné vodíkové interakce. Fluorací amidových a methanidových aniontů lze oslabit vodíkové vazby a snížit symetrii aniontu natolik (např. u 2,2,2-trifluoro-N-(trifluoromethylsulfonyl)acetamidu), že dojde k výraznému poklesu teploty tání a zvýšení teplotní i elektrochemické stability.

Změna v povaze aniontu může mít také vliv na mísitelnost dané iontové kapaliny s vodou. Hydrofobní ILs většinou obsahují perfluorované anionty. Takové požadavky splňují anionty bis(trifluoromethansulfonyl)imid, hexafluorofosforečnan, bis(pentafluoroethansulfonyl)imid, tris(trifluoromethansulfonyl)methanid v kombinaci s kationty jako je N-alkyl-N-alkylpyridinium, tetraalkylammonium, 1,3-dialkylimidazolium nebo N,N-dialkylpyrrolidinium. Anionty tetrafluoroboritan a trifluoromethansulfonát poskytují hydrofobní ILs pouze s kationty substituovanými N-butyl nebo N-hexyl skupinou. I některé nefluorované anionty mohou tvořit hydrofobní iontové kapaliny, jmenovitě je to tetrafenylboritan s imidazolovým kationtem a tosylát s trihexyltetradecylfosfoniem. Nejběžnější anionty v hydrofilních ILs jsou mesylát, tosylát, trifluoroacetát, acetát, thiokyanatan, dikyanamid. Tyto anionty jsou neomezeně mísitelné s vodou, poslední dva se dokonce vyznačují extrémně nízkou viskozitou.

Kationty mají obecně menší vliv na fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin než anionty. Kvartérní amoniové kationty ve struktuře iontové kapaliny mají za následek nižší teplotu tání než je tomu u jiných kationtů. [15].

1.2 Elektrochemické sensory plynů

Analytické stanovení plynných látek je důležité v mnoha oborech zahrnujících i řízení chemických procesů a sledování znečištění životního prostředí. Chemické sensory poskytují přímou a rychlou informaci o přítomnosti daného analytu ve sledovaném prostředí. Významnou skupinou jsou sensory, jejichž odezva je založena na elektrochemických principech. Mezi tři hlavní typy patří potenciometrické, konduktometrické a ampérometrické sensory.

Potenciometrické sensory pracují zpravidla za podmínek, kdy obvodem neprotéká elektrický proud, tj. analytickým signálem je rovnovážné napětí. Změna koncentrace analytu ve vzorku vyvolá změnu rovnovážného napětí. V praxi jsou nejčastěji používány potenciometrické sensory založené na bázi dopovaného oxidu zirkoničitého. Tyto sensory jsou používány k řízení různých spalovacích procesů (např. v automobilových motorech jako tzv. lambda sensory) a pracují za velmi vysokých teplot. Mohou být použity i jako ampérometrické [16, 17, 18].

Potenciometrické sensory pracující za normálních teplot jsou většinou ve dvouelektrodovém uspořádání s referentní elektrodou a elektrodou indikační – často iontově selektivní [19, 20], oddělené vzájemně elektrolytem, jehož vlastnosti se mění se změnami v analyzovaném prostředí. Jako příklad potenciometrického sensoru plynů může být Severinghausenův typ s polymerní membránou permeabilní pro analyzovaný plyn (CO_2 , SO_2 , NH_3 nebo H_2S) oddělující vnější analyzované prostředí od vnitřního prostředí s indikační elektrodou.

U sensorů vodivostních závisí jejich odezva na změně v iontové nebo elektronové vodivosti citlivé vrstvy, která interaguje s analytem. Nejrozšířenějšími jsou polovodičové sensory, kde změnu signálu určují změny ve vodivosti zahřátého substrátu oxidu cíničitého, oxidu titaničitého nebo oxidu železitého. Selektivita, čas odezvy a citlivost těchto sensorů vůči plynným analytům je limitována. Selektivita těchto sensorů je často dosahována dopováním původního substrátu. Například oxid cíničitý dopovaný hliníkem zvyšuje selektivitu k vodíku a isobutanu [21] nebo oxid zinečnatý dopovaný galiem [22] je citlivý k oxidu dusičitému. Rozvinutím nanotechnologií lze v těchto typech sensoru použít i materiály jako nanokrystalický In_2O_3 nebo tenkovrstvý $\text{MoO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ citlivý k oxidu dusičitému a ozonu [23]. Dalším příkladem vodivostních sensorů jsou chemirezistory s filmem aktivního materiálu, které mění elektrický odpor v přítomnosti některých látek. Jako aktivní materiál mohou být zvoleny oxidy kovů (SnO_2), organické materiály

(metaloftalocyaniny) nebo vodivé či polovodivé polymery (polyacetylen, polypyrrol, polyanilin).

1.2.1 Ampérometrické sensory plynů

Významnou skupinou sensorů jsou sensory ampérometrické, založené na měření změny proudu v důsledku redoxní reakce na pracovní elektrodě. Jeden ze známých typů sensorů plynů je Clarkův sensor obsahující membránu, propustnou pro analyzovaný plyn, v kontaktu s kapalným elektrolytem. Sensory s kapalným elektrolytem mají ale nevýhodu v obtížné, ne-li nemožné miniaturizaci, malé robustnosti a v neposlední řadě je zde problém s vypařováním elektrolytu.

Řešení tohoto problému je v použití solid-state elektrolytů s dobrou iontovou vodivostí. V 70. letech 20. století se objevil předchůdce prvních solid-state ampérometrických sensorů – sensor detekující oxid uhelnatý, ve kterém indikační elektrodou byla elektroda difúzní pro plyny s ukotvenou platinou katalyzující oxidační reakci analytu [24]. Sensor obsahoval kapalným elektrolyt (roztok kyseliny sírové) spojující 3 elektrody (indikační, referentní a pomocnou), proto se nedá ještě mluvit o pravém solid-state sensoru. Použitím pseudoreferentní Pt/air elektrody došlo ke značnému zjednodušení konstrukce sensorů a objevily se sensory i pro jiné plyny jako NO_x , H_2S , SO_2 , O_3 [25, 26].

Až začátkem 80. let se objevily solid-state sensory neobsahující vodný elektrolyt [25, 27]. Jeden z prvních „pravých“ solid-state sensorů měl membránu tvořenou pevným protonovým vodičem, kyselinou antimonickou v teflonové matici [28]. Další látky používané jako pevné elektrolyty v senzorech jsou např. jodid stříbrný [29], fosforečnan zirkoničitý [30], kyselina dodekamolybdatofosforečná, síran vanadydu a další anorganické materiály [27, 31], jejichž vodivost je způsobena většinou poruchami v krystalické mřížce. V některých případech musí být jejich nízká vodivost zvýšena zahřátím na vyšší pracovní teplotu.

Velký pokrok v analytických měřeních byl učiněn vývojem polymerních elektrolytů [32, 33]. Organické polymery použité jako solid-state elektrolyty mohou být:

- a) polyelektrolyty, s pozitivně či negativně nabitými funkčními skupinami kovalentně připojenými k základní kostře polymeru jako je např. Nafion®,
- b) systémy s polymerem chovajícím se jako rozpouštědlo a v něm disociovanou solí, jejíž kationty tvoří s polymerem komplex a volné anionty jsou nosiči náboje. Příkladem může být poly(ethylen)oxid, PEO,

s chloristanem lithným [34] používaný především jako elektrolyt v Li-ion bateriích [33],

- c) polymerní gelový elektrolyt, kde je v polymerní matici ukotveno rozpouštědlo s rozpuštěnou solí.

Nejpoužívanější polymer v ampérometrických senzorech plynů je již zmíněný Nafion® – kopolymer poly(tetrafluoroethylenu) s poly(sulfonylfluoridvinyletherem) od firmy DuPont (USA) [35, 36, 37, 38]. V tomto kationtovém iontoměničce je záporný náboj sulfoskupin, pevně vázaných k uhlovodíkové kostře polymeru, kompenzován protiiontem (např. H^+), který se uvolní disociací ve vodě přítomné uvnitř polymeru. Tím je dosažena vysoká iontová vodivost tohoto polymeru. Elektrolyt je značně hydrofilní a proto jeho geometrický rozměr a elektrické vlastnosti jsou velmi závislé na množství vody obsažené uvnitř polymeru měnící se s relativní vlhkostí okolního prostředí [39, 40, 41, 42]. Jiné polymery s iontovou vodivostí jako i anexový analog Nafionu®, Tosflex® (Tosoh, Japonsko) [43], jsou používány v ampérometrických senzorech jen zřídka.

Pro zmenšení závislosti signálu na relativní vlhkosti se dají použít hydrofobní polymery jako je změkčený poly(vinyl chlorid) obsahující hexafluorofosforečnan tetrabutylamonný [44], chlorid poly(dimethyldiallylamonný) [45] nebo poly(ethylenoxid) s trifluoromethansulfonátem stříbrným [46].

Polymerní gelové elektrolyty spojují výhody vyloučení makroskopické kapalně fáze a zachování dobré iontové vodivosti. Kapalná fáze je ukotvena v polymerní matici a tvoří tak ternární systém (polymer-rozpouštědlo-sůl) [47, 48, 49, 50].

1.2.2 Použití iontových kapalin v senzorech plynů

V důsledku iontového složení iontových kapalin se eliminuje nutnost použití základního elektrolytu a systém se tak značně zjednoduší. Iontové kapaliny díky svým unikátním vlastnostem jako je dobrá iontová vodivost a minimální tenze par jsou předurčeny k vývoji dlouhodobě stabilních elektrolytů pro elektrochemické sensory plynů. ILs slouží v senzorech jako elektrolyt a zároveň eliminují použití permeabilní membrány pro plyn [51]. Tvoří tak stabilní a robustní sensor plynů. Pohyblivost iontů a molekul v iontových kapalinách je obecně menší než v organických rozpouštědlech, proto bývají i odezvy těchto sensorů o něco pomalejší.

Iontové kapaliny jsou s výhodou využívány pro detekci nestálého peroxidového radikálu ($O_2^{\bullet-}$) vznikajícího při redukci kyslíku [52, 53]. Iontová kapalina

tetrafluoroboritan 1-ethyl-3-methylimidazolia, EMIBF₄, byla použita v ampérometrickém senzoru kyslíku [54], kde byla pro lepší manipulovatelnost imobilizována do porézní polyethylenové membrány. Iontové kapaliny se používají i pro stanovení dalších plynů jako je NH₃ [55], CO₂ [56] nebo SO₂ [51].

Iontové kapaliny jsou také využity v detektorech s QCM (quartz crystal microbalance), založených na měření změn frekvence mezi referenčním stavem a stavem, kdy je krystal vystaven analytu [57, 58]. Při laboratorní teplotě je frekvence vibrujícího krystalu změněna v důsledku změny viskozity iontové kapaliny absorbující plyný analyt. Při vysokých teplotách je změna viskozity elektrolytu zanedbatelná a změnu frekvence způsobí změna hmotnosti elektrolytu pohlcujícího analyt.

1.2.3 Oxid dusičitý, jeho stanovení a detekce

Koncentrace oxidu dusičitého, agresivního a jedovatého plynu, ve vzduchu je jedním z nejdůležitějších sledovaných parametrů znečištění životního prostředí.

Většinou se ke stanovení NO_x v plynné fázi užívá chemiluminiscenčních metod, a to buď s využitím reakce oxidu dusnatého s ozonem, oxidů dusíku s atomy vodíku nebo reakce oxidů dusíku s atomy kyslíku; chemiluminiscence je metodou doporučovanou hygienickými či environmentálními organizacemi. Kromě chemiluminiscenční metody je i často používaná metoda založená na fluorescenčním principu. Obě metody jsou velmi citlivé a dají se použít k nepřetržitému sledování plynného prostředí.

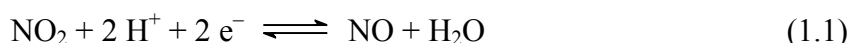
Po absorpci oxidů dusíku do roztoku lze tyto oxidy stanovit pomocí spektrofotometrických metod (xylenolová metoda, fenoldisulfonová metoda a využití barevných komplexů, které tvoří oxidy dusíku). Vhodnou a citlivou metodou na mokré cestě je také již zmiňovaná chemiluminiscenční metoda, kde je sledováno množství záření emitovaného při reakci plynného NO₂ s alkalickým roztokem luminolu [59]. Další použitelné optické metody pro stanovení oxidů dusíku jsou např. fluorescenční, IR-spektrometrie nebo dálková detekce s využitím laseru [60]. V neposlední řadě lze ke stanovení NO_x využít plynovou chromatografii.

Komerčně vyráběné sensory NO₂ (např. Interscan, Inc., Minne Safety Appliances, Inc.) jsou založeny na oxidaci NO₂ na kyselinu dusičnou a následném stanovení změny kyselosti nebo vodivosti výsledného roztoku nebo exponovaného indikátoru. Další typ komerčního senzoru NO_x (Thermoelectron, Inc.) využívá luminiscenci oxidu dusnatého, na který mohly být předtím převedeny vyšší oxidy dusíku [61].

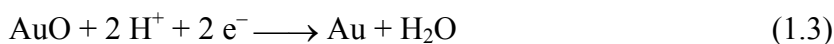
Oxidy dusíku je možno také stanovit celou řadou elektrochemických metod jako je coulometrie, diferenční pulsní voltametrie, voltametrické stanovení na rotující diskové elektrodě, ampérometrické a potenciometrické stanovení.

Jeden z prvních ampérometrických sensorů na oxid dusičitý byl publikován Sedlakem a Blurtonem [62] v roce 1976, kde indikační elektrodu tvořilo zlato pojené teflonem, tzv. elektroda teflon-bonded. Tento sensor dokázal detekovat zároveň oxid dusičitý i oxid dusnatý. Další vyvinuté elektrochemické sensory pro detekci NO₂ jsou uvedeny v tabulce 1.1.

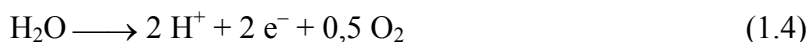
Obecně přijímaný mechanismus redukce oxidu dusičitého [40, 62, 63, 64, 65]



Mechanismus této katodické redukce oxidu dusičitého závisí na mnoha faktorech jako je např. elektrodový materiál a struktura a charakter elektrolytu. Pro redukci na zlaté elektrodě [40, 64, 65] byl navržen mechanismus probíhající v několika krocích. První krok je oxidace zlata následovaná krokem druhým, elektrochemickou redukcí zlatých oxidů:



Na pomocné elektrodě probíhá nejpravděpodobněji oxidace vody:



Celkovou reakci probíhající v sensoru lze tedy popsat rovnicí:



Tabulka 1.1 Přehled sensorů pro detekci a stanovení oxidu dusičitého.

Typ sensoru	Sledovaná veličina	Odkaz
ampérometrický	změna velikost proudu při vložení potenciálu	[40, 44, 47, 62, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72]
potenciometrický	změna potenciálu pracovní elektrody	[73, 74]
konduktometrický	změna odporu resp. vodivosti při interakci analytu s polovodičem	[22, 75, 76]
konduktometrický	změna odporu resp. vodivosti při interakci analytu s polymerním filmem	[61, 77, 78, 79, 80]
konduktometrický	změna odporu resp. vodivosti při interakci analytu s aktivní látkou na bázi phthalocyaninu	[81, 82]

1.3 Lithno-iontové baterie

Elektrická baterie je jeden či více elektrochemických článků, které přeměňují uloženou chemickou energii do energie elektrické. Obvykle rozdělujeme baterie na primární a sekundární. Primární baterie jsou určené k jednomu použití – vybití, zatímco baterie sekundární umožňují zpětnou přeměnu-akumulaci energie elektrické na chemickou (nabíjení). Od objevu první baterie Alessandrem Voltou v roce 1800 se baterie staly běžným zdrojem elektrické energie pro mnohé domácí i průmyslové aplikace.

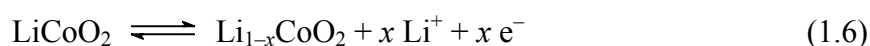
Protože má lithium nízkou atomovou hmotnost ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$), nejvyšší záporný potenciál ($-3,04 \text{ V}$ oproti SHE), nízkou hustotu ($0,53 \text{ g cm}^{-3}$) a vysokou specifickou kapacitu (3860 mAh g^{-1}), stalo se předmětem zájmu v oblasti zdrojů energie. Prvním výzkumem zaměřeným na lithiové baterie byla doktorská práce W. S. Harrise z roku 1958 [83], ale teprve energetická krize během 60. a 70. let vzbudila velký zájem o lithiové a lithno-iontové baterie. Jejich průmyslová výroba se rozeběhla v 70. letech 20. století.

M. S. Whittingham navrhl nabíjitelné sekundární lithiové baterie s použitím kovového lithia jako anody a katodových materiálů TiS_2 nebo MoS_2 , do kterých může lithium insertovat [84]. U těchto sekundárních lithiových baterií lze proces nabíjení zjednodušeně popsat jako elektrolytické vylučování kovu (lithia) na anodě. Z kapalných elektrolytů se lithium často vylučuje v podobě nesouvislých agregátů a nepravidelných dendritů. To vede jak k nevyhnutelnému postupnému snižování kapacity baterie (v důsledku izolace jednotlivých agregátů či dendritů od elektrody), tak v konečné fázi k vnitřnímu zkratování (spojení anody a katody). Dalším problémem je reaktivita lithia – žádné rozpouštědlo není termodynamicky stálé vůči lithiu ani ve styku s lithiovanými grafitovými anodami, tj. při potenciálech blízkých 0 V vs. Li/Li^+ [85].

Začátkem 80. let byly J. B. Goodenoughem připraveny nové katodické materiály na bázi podvojných oxidů lithia s niklem, kobaltem nebo manganem, které mají poměrně vysoké operační napětí [86, 87]. B. C. H. Steeleem byly v té době navrženy grafit a vrstevnatý sulfid titaničitý jako potenciální kandidáti pro záporné elektrody do Li-ion baterií [83]. Jedny z prvních lithno-iontových baterií neobsahující kovové lithium, ale materiály mající lithium ve své struktuře byly navrženy začátkem 80. let skupinou B. Scrosatiho, který popsal princip „houpací židle – „rocking chair“, kdy během nabíjení a vybíjení dochází k přesunům lithných iontů z anodového materiálu (např. grafit nebo titaničitan lithný) do katodového (např. LiCoO_2 nebo LiFePO_4) a zpět [88]. Tudíž se v baterii nevyskytuje kovové lithium, které je požárně rizikovým prvkem. V roce 1991

Sony představila první komerčně vyráběnou lithno-iontovou baterii na bázi grafitové anody a LiCoO₂ katody s operačním napětím 3,6 V (trojnásobné oproti alkalickým systémům) a měrnou hustotou energie 120 – 150 Wh kg⁻¹ (dvoj až trojnásobná oproti Ni-Cd bateriím).

Katoda a anoda jsou z materiálů, do kterých nebo ze kterých mohou Li⁺ ionty reverzibilně migrovat (podvojně oxidy kovů a grafit). Během nabíjení putují lithné ionty z katody (extrakce, deinterkalace) přes aprotický elektrolyt do anody (inserce, interkalace), při vybíjení lze pozorovat opačný jev. Pro poločlánekovou reakci na pozitivní elektrodě s nejběžněji používaným lithium kobalt oxidem LiCoO₂ (nabíjení má směr reakce doprava) lze psát



A pro negativní grafitovou elektrodu



Li-iontové baterie jsou oblíbené hlavně díky jejich vysoké energetické hustotě, pomalé ztrátě náboje během nepoužívání baterie a díky tomu, že nemají paměťový efekt. V současné době nejvíce používané baterie (např. v mobilních telefonech) mají dvě zásadní nevýhody, které komplikují jejich použití v automobilovém průmyslu (pro elektromobily – EV a hybridní elektromobily – HEV). Kladná elektroda obvykle obsahuje drahé a jedovaté sloučeniny kobaltu (ev. s niklem a manganem). Tyto podvojně oxidy mají tu nevýhodu, že během nabíjení lze vratně deinterkalovat z jejich struktury jen omezené množství lithných kationtů. Překročí-li deinterkalace stupeň odpovídající složení Li_xCoO₂, kde $x < 0,5$, dojde k nevratné změně struktury oxidu, vzniku nestálého oxidu kobaltičitého CoO₂, který se rozkládá na Co₂O₃ a O₂. Přítomný kyslík bouřlivě reaguje s lithiovaným grafitem a v krajním případě dojde ke vzplanutí baterie. Z těchto důvodů je každý Li-ion článek vybaven elektrickým obvodem, který chrání baterii před nadměrným nabíjením i vybíjením.

Druhou rizikovou součástí Li-ion baterie je elektrolyt tvořený roztokem velmi reaktivní sole (LiPF₆) ve směsi organických rozpouštědel (estery kyseliny uhličitě). Hexafluorofosforečnan lithný LiPF₆ velmi snadno a bouřlivě reaguje i se stopami vody za vzniku jedovaté kyseliny fluorovodíkové. Také částečně reaguje i s organickými karbonáty za vzniku jedovatých fluorovaných látek jako je např. 1-fluoro-2-(2-fluoroethoxy)ethan

[89, 90]. Organická rozpouštědla jsou velmi těkavá a hořlavá (to je hlavním důvodem, proč se Li-ion baterie nesmí vystavovat vyšším teplotám). Hlavním úkolem je nahradit doposud používané kapalně elektrolyty pevnými, ať již anorganickými systémy či organickými polymery [91] nebo iontovými kapalinami.

Dalším rizikovým faktorem současných lithno-iontových baterií je nutnost chránit jednotlivé články před nadměrným a příliš rychlým nabíjením. Při nadměrném nabíjení dochází k nevratnému zhroucení struktury vrstevnatého LiCoO_2 , ztrátě kapacity baterie a především k uvolnění kyslíku a nebezpečí vzplanutí. Rychlé nabíjení není vhodné pro grafitové anody, u kterých interkalace Li^+ iontu probíhá pomaleji a v krajním případě může docházet místo interkalace do grafitu k jeho redukci na kovové lithium na povrchu anody.

1.3.1 Elektrolyty pro Li-ion baterie

Elektrolyty pro nabíjecí Li-ion baterie se dají rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří roztoky lithných solí v organických rozpouštědlech nebo v jejich směsích. Do druhé skupiny patří polymerní elektrolyty, které jsou tvořeny rozpuštěním lithné soli v polymeru (jako je např. poly(ethylenoxid)) nebo ukotvením roztoku lithné soli v nevodném rozpouštědle ve struktuře polymeru (např. poly(vinylidenfluorid)-co-hexafluoropropen, PVDF-HFP).

Obecné podmínky, které musí rozpouštědlo splňovat, jsou: stálost vůči kladné i záporné elektrodě, dobrá rozpustnost pro lithné sole, bezpečnost a nízká toxicita. Lithná sůl musí mít dobrou iontovou pohyblivost Li^+ iontu, musí být teplotně, chemicky a elektrochemicky stálá a měla by být přátelská vůči životnímu prostředí. Organická rozpouštědla i sole musí být dobře dostupné, ne příliš drahé, musí mít nízký obsah nečistot a především vody (méně než 10 – 20 ppm) [92].

1.3.1.1 Kapalně elektrolyty na bázi karbonátů

V komerčně vyráběných bateriích jsou upřednostňovány estery kyseliny uhličitě – karbonáty. Zájem o používání propylenkarbonátu (PC) plyne z jeho vysoké relativní permitivity ($\epsilon_r = 64,92$) [85] v důsledku čehož má schopnost rozpouštět celou řadu lithných solí. Propylenkarbonát se účastní vytváření ochranné vrstvy (tzv. solid electrolyte interface – SEI) na uhlíkatých elektrodách a elektrodách z kovového lithia, ale vrstva je v tomto případě nedostačující k tomu, aby nedocházelo ke kointerkalaci molekul rozpouštědla spolu s Li^+ ionty do struktury grafitu a následné exfoliaci (roztrhání) grafitových vrstev

[93] po několika cyklech nabíjení a vybíjení baterie. Čistý propylenkarbonát tudíž není vhodné rozpouštědlo pro lithno-iontové baterie s grafitovou anodou.

Zlepšení přinesly směsi rozpouštědel, které jsou schopny vytvářet stabilní a funkční SEI vrstvu na grafitových elektrodách a zlepšit tím tak chování při nabíjení a vybíjení baterie. Většinou se používají binární směsi, kdy je rozpouštědlo s vysokou relativní permitivitou (podmínka pro dobrou rozpustnost solí) a schopností vytvářet SEI vrstvu (např. ethylenkarbonát EC) kombinováno s nízkovroucí kapalinou o nižší viskozitě (diethyl DEC nebo dimethylkarbonát DMC). To vede ke snížení celkové viskozity směsi a tím ke zlepšení vodivosti elektrolytu především při nižších teplotách. Příkladem může být binární směs DMC-EC, DEC-EC nebo použití dalších dialkylkarbonátů [94, 95]. Nejpoužívanější elektrolyt pro Li-ion baterie obsahující grafitové anody je roztok LiPF_6 ve směsi EC-PC (50 : 50 obj. %) nebo EC-DMC nebo EC-DEC (30 : 70 obj. %).

Výběr lithné soli je také důležitý. Převážně se doporučují soli s anionty s velkým iontovým poloměrem, kde je záporný náboj silně delokalizován a tudíž má sůl nízkou tendenci k asociaci iontů. Pak je dobře rozpustná v aprotických systémech. Příkladem jsou anorganické anionty (ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^-) nebo fluorované organické anionty ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$). Volba vhodné soli je často velmi obtížná, neboť některé mohou být tepelně málo stabilní (LiPF_6 , LiAsF_6), jedovaté (LiAsF_6), explozivní (LiClO_4) nebo korodují hliník, pokud jsou rozpuštěny v karbonátových rozpouštědlech ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$). Jako perspektivní se v poslední době jeví bis(oxalato)boritan lithný, LiBOB [96, 97, 98], jehož jedinou nevýhodou je nízká rozpustnost v organických karbonátech.

Organická rozpouštědla obsažená v bateriích nejsou tepelně stabilní, při vyšších teplotách reagují s elektrodovými materiály i aniontem lithné soli (v případě ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^-). Těkavá rozpouštědla jako diethylkarbonát, dimethylkarbonát nebo dimethoxyethan mohou zvyšovat vnitřní tlak v baterii a způsobit tak její roztržení, často spojené s okamžitým vznícením. Pokud se do baterie dostane vzduch, např. při mechanickém poškození, lithiovaný grafit začne okamžitě hořet a zapálí i přítomná organická rozpouštědla. Dokonce i v případě, kdy není baterie mechanicky poškozená, hrozí při zvýšené teplotě nebezpečí vzplanutí.

1.3.1.2 Polymerní elektrolyty

Pro zlepšení odolnosti baterie vůči vibracím, mechanickým deformacím a nárazu je zapotřebí nahradit kapalným elektrolytem tuhým materiálem. Možnost uzavření baterie ve vakuovaném, korozi odolném obalu snižuje riziko exploze v důsledku náhlého vnitřního přetlaku. Kapalina se dá nahradit buď keramickými elektrolyty nebo elektrolyty polymerními, které jsou oproti keramickým odolnější vůči objemovým změnám elektrod během nabíjení a vybíjení baterie. Polymerní elektrolyty jsou výhodnější z hlediska požární bezpečnosti. Ukotvením kapalného elektrolytu v polymeru se snižuje jeho těkavost. Polymery mají obecně vyšší bod vzplanutí než organické karbonáty a v některých případech slouží i jako zpomalovače hoření. Vzhledem k poptávce po bateriích různých tvarů a designu se polymerní elektrolyty lépe uplatní díky vysoké tvarové flexibilitě. Nízká hustota elektrolytu navíc vede ke snížení hmotnosti baterie.

První používaný polymer jako matrice pro pohyb iontů Nafion® (DuPont, USA) je chemicky a elektrochemicky vysoce rezistentní a díky přítomné sulfoskupině má značnou afinitu k vodě. Používá se proto, vedle hlavního využití v průmyslových elektrolyzérech, v palivových článcích a chemických senzorech [99, 100]. Prvotní výzkum elektrolytů do baterií zahrnoval vytváření systémů lithných solí (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) s vysokomolekulárními polymery (poly(ethylenoxid) PEO) obsahujícími koordinační skupiny pro Li^+ ionty [32, 34]. PEO-LiX elektrolyty se dají připravit jednoduše tzv. lící metodou (casting method), při které se PEO a příslušná lithná sůl rozpustí ve vhodném rozpouštědle, např. acetonitrilu, oba roztoky se poté smíchají a rozpouštědlo je pomalu odpařováno. Vznikne film elektrolytu o tloušťce 25 až 100 μm . Za běžných teplot je vodivost těchto látek nízká σ (20 °C) $\approx 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, což je způsobeno silnou ion-iontovou asociací a zároveň silnou interakcí mezi lithnými kationty a kyslíkovými atomy polymeru [33, 34].

Zlepšení iontové vodivosti asi o 2 řády (ale pouze v oblasti nízkých teplot, pod 0 °C) bylo dosaženo přidáním plastifikátorů (např. polyethylenglykolů nebo kapalných aprotických rozpouštědel jako je PC, EC) do struktury polymeru [101]. Jiný způsob, jak zvýšit iontovou pohyblivost, je ukotvení kapalného roztoku (roztok lithné sole v organickém rozpouštědle) v polymerní matici. Většinou se jedná o zesíťované polymery pomocí síťovacích činidel (polyethylenglykol dimethakrylát a další). Tyto polymerní gelové elektrolyty dosahují vodivosti řádu 10^{-4} až $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ při laboratorní teplotě.

Vzhledem k velkému výběru polymerů a rozpouštědel je možné připravit systémy vhodné pro ukotvení řady organických a anorganických látek. Polymery používané pro Li-ion baterie jsou např. poly(akrylonitril), poly(methylmethakrylát), poly(vinylidendifluorid). Nevýhody polymerních elektrolytů jsou v jejich nižší vodivosti ve srovnání s elektrolyty kapalnými, zvláště při nízkých teplotách, kdy se zároveň začíná uplatňovat dielektrické chování polymeru spojené s jeho strukturními změnami [102].

1.3.1.3 Použití iontových kapalin v Li-ion bateriích

Vzhledem k nevýhodám kapalných a polymerních elektrolytů bylo nutné najít látky nové, které by spojovaly jejich výhody. Takovými látkami jsou iontové kapaliny, které mají dobrou iontovou vodivost a zároveň jsou velice elektrochemicky a chemicky stabilní. Je možné připravit různé struktury iontových kapalin tak, aby splňovaly individuální podmínky (viz kapitola 1.1 Iontové kapaliny).

Iontové kapaliny s tetrachlorohlinitanovým aniontem

Iontové kapaliny s aniontem AlCl_4^- mají nízkou viskozitu, vysokou vodivost, široké potenciálové okno, ale jsou extrémně citlivé na vodu a korodují mnohé kovy [103]. Použití elektrolytu s tetrachlorohlinitanem 1-ethyl-3-methylimidazolia EMI AlCl_4 v Li-iontové baterii je problematické vzhledem k nedostatečné elektrochemické stabilitě kationtu vůči lithiu. Tento problém lze částečně vyřešit použitím alternativních záporných elektrod jako slitin Li-Al, Li-Sn nebo použitím aditiv (SOCl_2). Extrémní citlivost elektrolytu vůči vodě ale zůstává hlavní překážkou jejich použití. Navíc, vzhledem k produktům hydrolyzy tohoto elektrolytu, by se jistě nejednalo o elektrolyt přátelský vůči životnímu prostředí.

Iontové kapaliny II. generace v Li-ion bateriích – imidazoliové IL

Tyto iontové kapaliny mají výrazně menší citlivost na vodu, díky hydrolytický stálému aniontu, který také zlepšuje chemickou stabilitu iontové kapaliny na vzduchu. Kationt 1-ethyl-3-methylimidazoliový EMI^+ je v iontových kapalinách celkem běžný a propůjčuje jim nižší viskozitu [104, 105]. I když aplikace ILs obsahující iontové kapaliny II. generace v Li-ion bateriích – imidazoliové IL EMI^+ může být komplikovaná vzhledem k nižší stabilitě vůči anodovým materiálům, jsou tyto iontové kapaliny používány vzhledem k jejich dobré dostupnosti a snadné přípravě, např. (bis(trifluoromethyl-

sulfonyl)imid 1-ethyl-3-methylimidazolia, EMITFSI [106, 107]). Dialkylimidazoliové kationty podléhají ireverzibilní elektrochemické redukci při cca 1 V vs. Li/Li^+ , což neumožňuje jejich použití s anodami na bázi uhlíku. U těchto iontových kapalin je nutné použít jako zápornou elektrodu anodové materiály pracující při vyšším napětí (např. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{EMITFSI-LiTFSI/LiCoO}_2$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{EMIBF}_4\text{-LiBF}_4/\text{LiCoO}_2$ – [108]). Druhou možností je použít organická aditiva jako vinylenkarbonát [109], který na povrchu uhlíkaté anody vytváří ochranou SEI vrstvu a chrání tak elektrolyt před rozkladem.

Iontové kapaliny s jinými imidazoliovými kationty byly testovány v poločláncích jako např. bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 1,2-dimethyl-3-propyl-imidazolia [106] nebo 1,2-diethyl-3,4-dimethylimidazolia [110].

Iontové kapaliny II. generace v Li-ion bateriích – další IL

Jiné iontové kapaliny, které byly úspěšně použity v Li-ion bateriích a neobsahují imidazoliový kation, mají jako kation buď asymetrický tetraalkylamonný nebo pyrazoliový. Iontové kapaliny jako tetrafluoroboritan 1,2-dimethyl-4-fluoropyrazolia DMFPBF₄, a tetrafluoroboritan 1-ethyl-2-methylpyrazolia, EMPBF₄, mají výbornou tepelnou stabilitu, ale také podléhají katodickému rozkladu okolo 1 V vs. Li/Li^+ . Pro vytvoření SEI vrstvy musí být přidáno opět aditivum ve formě např. hexafluoroarseničnanu lithného nebo látek příbuzných s vinylenkarbonátem. Iontové kapaliny s alifatickým nebo asymetrickým kvartérním amoniovým kationtem jsou katodicky stabilní i bez přídavku aditiv [111]. Vysokou stabilitou se vykazují především iontové kapaliny na bázi pyrrolidinia a piperidinia. Jsou chemicky i elektrochemicky stálé i vůči kovovému lithiu, které je možno z jejich roztoků elektrochemicky vratně vylučovat [112, 113].

Výběr iontové kapaliny musí tedy brát zřetel na kompatibilitu jak s katodovými [114, 115, 116, 117] tak anodovými materiály [108, 113, 118, 119, 120, 121, 122, 123].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a metody jejich úpravy

Pro přípravu elektrolytů byly použity následující chemikálie.

- monomery a makromonomery:
 - 2-hydroxyethyl methakrylát (HEMA, $M_n = 130,1$, Sigma-Aldrich),
 - poly(ethylen glykol) methakrylát (PEGMA, $M_n = 526$, Sigma-Aldrich),
 - poly(ethylen glykol)methylether methakrylát (PEGMEMA, $M_n = 300$, Sigma-Aldrich),
 - kyselina methakrylová (MA, $M_n = 86,09$, Sigma-Aldrich).
- síťovací činidla:
 - poly(ethylen glykol) dimethakrylát (PEGDMA, $M_n = 330$, Sigma-Aldrich),
 - hexan-1,6-diol-dimethakrylát (HexadiMA, $M_n = 254,33$, Sigma-Aldrich).
- iontové kapaliny:
 - hexafluorofosforečnan 1-butyl-3-methylimidazolia (BMIPF₆),
 - tetrafluoroboritan 1-butyl-3-methylimidazolia (BMIBF₄),
 - tetrafluoroboritan 1-ethyl-3-methylimidazolia (EMIBF₄),
 - bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 1-ethyl-3-methylimidazolia (EMITFSI),
 - bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 1-butyl-2,3-dimethylimidazolia (BMMITFSI),
 - bis(trifluoromethylsulfonyl)imid N-methyl-N-butylpyrolidinia (PYR₁₄TFSI).
- iniciátory polymerizace:
 - 2,2'-azo-bis(isobutyronitril) (ABIN, Sigma-Aldrich),
 - benzoin ethyl ether (BEE, Sigma-Aldrich).
- soli a komplexy:
 - bis(trifluoromethylsulfonyl)imid lithný (LiTFSI; battery grade; Ferro, USA),
 - hexafluorofosforečnan lithný (LiPF₆; battery grade; Sigma-Aldrich),
 - bis(fluorosulfonyl)imid lithný (LiFSI).

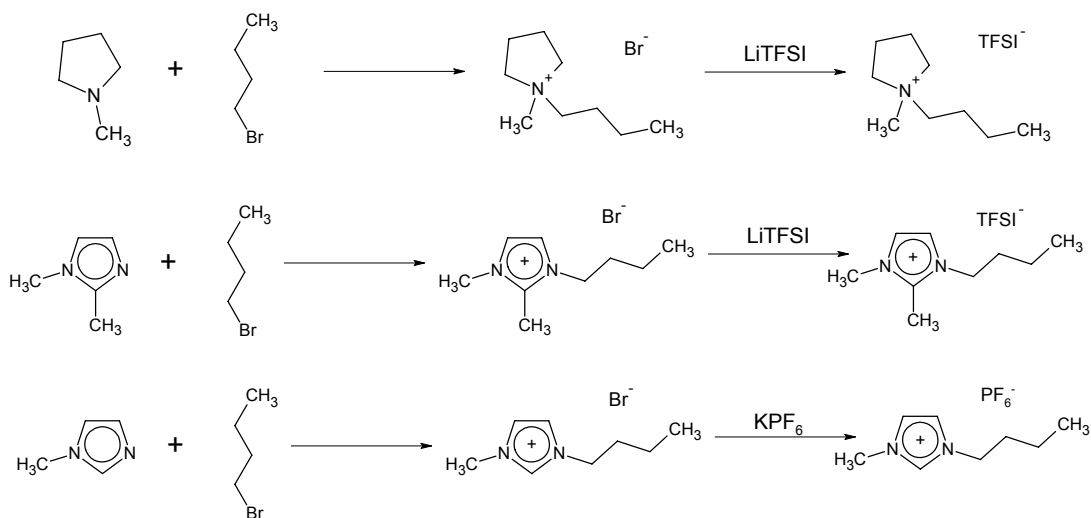
- organická rozpouštědla:
 - diethylkarbonát (DEC),
 - ethylenkarbonát (EC).

Monomery HEMA a MA byly před použitím predestilovány ve vakuu. Makromonomery a síťovací činidla byly použity bez úprav. Iniciátory polymerizace AIBN a BEE byly rekrystalizovány z acetonu.

LiTFSI a LiPF₆ byly použity bez úprav. LiFSI byl připraven postupem dle Berana a Příhody z draselné soli KFSI [124, 125] a sušen při 65 °C a 15 Pa po dobu 20 hodin před uskladněním v suchém boxu.

2.2 Syntéza iontových kapalin

Iontové kapaliny byly připraveny upravenou dvoustupňovou syntézou dle literatury [126, 12, 127, 128, 118]. Obecná metoda přípravy vychází z přímé alkylace imidazoliového nebo pyrrolidiniového kruhu (obr. 2.1) za vzniku bromidové soli, která je v mnoha případech také iontovou kapalinou. V druhém kroku (obr. 2.1) dochází k výměně aniontu Br⁻ za aniont se silně delokalizovaným záporným nábojem (PF₆⁻, BF₄⁻, TFSI⁻ apod.). Tato výměna aniontu výrazně zvyšuje elektrochemickou stabilitu (zvl. vůči oxidaci) a snižuje viskozitu a tím zvyšuje i iontovou vodivost. Připravené iontové kapaliny byly sušeny ve vakuu za zvýšené teploty po dobu 10 – 30 h. Postup přípravy iontových kapalin se během doby postupně upravoval a optimalizoval s důrazem na vyšší čistotu a vyšší výtěžek látek v obou reakčních stupních.

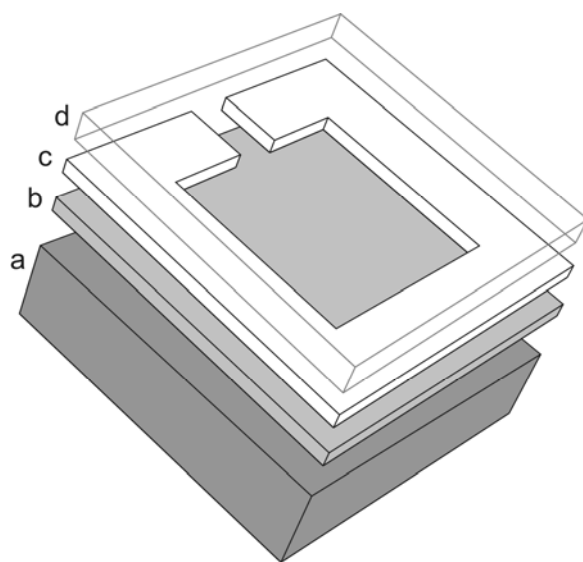


Obr. 2.1 Schéma dvoustupňové syntézy iontových kapalin (PYR₁₄TFSI, BMMITFSI a BMIPF₆).

2.3 Příprava polymerních elektrolytů

Polymerní elektrolyty byly připraveny přímou radikálovou polymerizací iniciovanou tepelně (při 80 °C po dobu 150 minut) nebo pomocí UV záření (po dobu 150 minut) [49, 50, 126]. Výchozí směs pro polymerizaci obsahovala (viz tab. 2.1) monomer (HEMA) nebo makromonomer (PEGMA, PEGMEMA), síťovací činidlo (HexadiMA pro gely s HEMA nebo PEGDMA pro gely s PEGMA a PEGMEMA; 0,3 - 1 mol. % použitého monomeru), iontovou kapalinu (BMIPF₆, BMIBF₄, EMIBF₄, EMITFSI) a iniciátor polymerizace (AIBN pro tepelnou iniciaci nebo BEE pro iniciaci UV zářením). Pro sensor byl také připraven elektrolyt PEGMEMA-EMITFSI obsahující kyselinu methakrylovou (MA) pro zvýšení protonové vodivosti,

Vzorky pro základní elektrochemickou charakterizaci elektrolytu byly připravovány v cele skládající se ze dvou desek, skleněné a polypropylenové, mezi které bylo vloženo silikonové těsnění, obr. 2.2. Pod polypropylenovou desku byl umístěn kovový blok kvůli zamezení prohýbání. Elektrolyty pro sensor byly polymerovány v podobné, ale miniaturizované cele z obr. 2.2, kde skleněnou desku nahradila sensorová destička s elektrodami.



A



B

Obr. 2.2 A – Schéma rozložené cely pro přípravu polymerních elektrolytů (a – kovový blok, b – polypropylenová deska, c – silikonové těsnění, d – skleněná deska); B – foto reálné cely.

Tabulka 2.1 Kombinace monomerů nebo makromonomerů s iontovými kapalinami.

Iontová kapalina / polymer	BMIPF₆	BMIBF₄	EMIBF₄	EMITFSI
HEMA	špatné mechanické vlastnosti (drolí se)	75 : 25 (mol.%) dobré mechanické vlastnosti, ($\sigma = 8,2 \cdot 10^{-6}$ S cm ⁻¹)	separace fází	netestováno
PEGMA	špatné mechanické vlastnosti (drolí se)	separace fází	separace fází	netestováno
PEGMEMA	43 : 57 (mol. %) dobré mechanické vlastnosti ($\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4}$ S cm ⁻¹)	špatné mechanické vlastnosti (drolí se)	separace fází	33 : 67 (mol. %) dobré mechanické vlastnosti ($\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3}$ S cm ⁻¹)

2.4 Konstrukce senzoru

Kostra planárního senzoru byla vytvořena dle [47, 72, 129, 130], schéma uvedeno na obr. 2.4.1. Na sklíčka (2,5 × 2,5 × 0,16 cm) byla nanесena štětečkem vrstva platinového inkoustu (Glazura a.s., Roudnice nad Labem, ČR) dle schématu na obr. 2.3, šedé plochy (3), který byl rozkládán při 650 °C po dobu 1 h. Vyloučená lesklá platina byla v oblasti budoucího kontaktu s elektrolytem elektrochemicky čištěna v 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄ cyklováním od -2,5 V do 2,5 V během 5 min. Následně byla na pseudoreferenční elektrodě vyloučena platinová čern při -2 V z 2% Lummer-Kurlbaumova roztoku (H₂PtCl₆). Elektrody byly opláchnuty destilovanou vodou, znovu elektrochemicky čištěny a znovu opláchnuty destilovanou vodou a vysušeny na vzduchu.

Na takto připravené skleněné destičce byl, pomocí výše popsané miniaturizované cely, vytvořen polymerní elektrolyt.

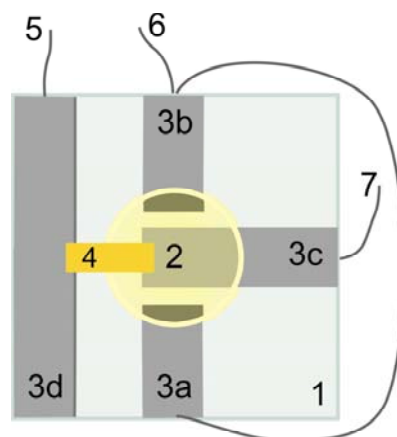
Ve tříelektrodovém uspořádání byla jako indikační elektroda použita zlatá minisíťka (gold electro-formed minigrid, 1500 drátků/palec, průměr drátku 5 μm,

AU008721, Goodfellow, UK), která byla položena a adhezí držena na povrchu zpolymerovaného elektrolytu. Byla také testována pracovní elektroda z retikulovaného skelného uhlíku, RVC, (100-S, Energy Research and Generation, USA), který byl ukotven do elektrolytu během polymerace. S platinovou plochou (3d) z obr. 2.3 byla indikační elektroda spojena kapkou Ag-epoxidové pryskyřice. Platinové plochy (3a) a (3b), resp. její části pokryté Pt černí, tvořily pseudoreferentní Pt/air elektrodu a plocha (3c) pomocnou elektrodu. V tabulce 2.2 jsou uvedeny technické parametry zkonstruovaných sensorů.

Tabulka 2.2 Základní technické parametry testovaných sensorů.

Sensor	Au-sít'ková elektroda			Složení elektrolytu (mol. %)
	Celková geometrická plocha elektrody, mm ²	Plocha povrchu zlata, mm ²	Perimeter ^a , mm	
S1	7,54	3,88	$1,22 \times 10^3$	PEGMEMA-BMIPF ₆ -PEGDMA (42,2 : 57,7 : 0,1)
S2	16,37	8,43	$2,65 \times 10^3$	
S3	33,21	17,09	$5,37 \times 10^3$	
S4	104,95	54,02	$17,0 \times 10^3$	
S5	17,85	9,01	$2,89 \times 10^3$	PEGMEMA-EMITFSI- PEGDMA (32,9 : 67,0 : 0,1)
S6	19,95	10,27	$3,23 \times 10^3$	PEGMEMA-EMITFSI-MA- PEGDMA (29,8 : 65,0 : 5,1 : 0,1)

a) Celková délka třífázového rozhraní – zlaté elektrody, gelového elektrolytu a plynné fáze.



Obr. 2.3 Schéma planárního sensoru dle [47, 72]. (1) podložní sklo; (2) polymerní elektrolyt; (3) filmy z platinového inkoustu ((a a b) kontakty referentní elektrody; (c) kontakt pomocné elektrody; (d) kontakt indikační elektrody); (4) indikační elektroda; (5, 6, 7) drátky vedoucí k individuálním elektrodám.

2.4.1 Aparatura pro testování solid-state ampérometrického sensoru

Sensor byl umístěn do skleněné komůrky o objemu 8 cm^3 a připojen k potenciostatu a měřidlu proudu sestavených z operačních zesilovačů. Vzduch, čištěný filtrem s aktivním uhlím, byl do zařízení vháněn membránovou pumpou (Cole-Palmer, USA) a rozdělen do dvou proudů – hlavní a referenční. Hlavní proud vzduchu procházel kolem permeační trubičky s analytem – NO_2 , termostatované elektronickým termostatem na $(30 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ (produkce $148 \text{ ng min}^{-1} \pm 2 \%$; Vici AG International, USA), nebo s případnými interferenty, SO_2 (produkce $270 \text{ ng min}^{-1} \pm 25 \%$) nebo H_2S (produkce $160 \text{ ng min}^{-1} \pm 25 \%$).

Požadovaná koncentrace analytu ($0,3 - 1,1 \text{ ppm}$) byla získána změnou průtokové rychlosti proudu vzduchu kolem permeační trubičky. Pro účely sledování vlivu relativní vlhkosti (RH) na signál sensoru, oba proudy vzduchu byly zvlhčovány průchodem dvěma v serii zapojenými 750 ml nádobami naplněnými nasyceným roztokem jedné z uvedených solí, LiCl (RH 12 %), MgCl (RH 33 %), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (RH 54 %) nebo NaCl (RH 75 %), poskytující stabilní a reprodukovatelnou relativní vlhkost (RH, uvedena v závorce). Měření bylo prováděno za laboratorní teploty při konstantním průtoku vzduchu komůrkou se senzorem 1 ml s^{-1} .

2.4.2 Aparatura pro měření potenciálu pseudoreferentní elektrody

Aparatura pro testování závislosti potenciálu pseudoreferentní Pt/air elektrody na vlhkosti byla konstruována dle [131, 130]. Platinová disková elektroda v izolačním teflonovém válci byla elektrochemicky vyčištěna v roztoku $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ potenciálovými pulsy od +2,5 do -2,5 V. Na elektrodu byla vyloučena elektrochemicky platinová čern a elektroda byla poté opět elektrochemicky vyčištěna. Na ploše izolačního teflonového válce s vysušenou elektrodou byl připraven film elektrolytu o ploše přesahující svou velikostí plochu válce tak, aby se dal ponořit do pomocné nádoby s $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ ve vodě. Elektrolyt tak zároveň sloužil jako solný můstek spojující testovanou Pt/air elektrodu s roztokem KCl v pomocné nádobce, v níž byla ponořena standardní kalomelová elektroda, proti níž byl potenciál Pt/air elektrody měřen. Pt/air elektroda byla umístěna do skleněné průtokové cely o objemu 8 cm^3 , jíž protékal proud vzduchu zvlhčovaný stejně jako v aparatuře pro měření solid-state NO_2 sensoru popsané výše.

2.5 Elektrochemická měření poločlánků Li/grafit a $\text{Li/Li}_2\text{FeSiO}_4$

2.5.1 Příprava elektrod

Směs pro zápornou elektrodu obsahovala 85 hm. % grafitu (SLP30 nebo KS6L, Timcal, Švýcarsko), 10 hm. % sazí (Super C65, Timcal, Švýcarsko), 5 hm. % pojiva PVDF. Homogenní suspence v 1-methyl-2-pyrrolidonu byla nanášena na kruhové měděné folie o průměru 16 mm (2 cm^2). Před použitím byly elektrody sušeny ve vakuu při 90°C po dobu minimálně 12 h.

Jako materiál kladné elektrody byl testován křemičitan železnato-lithný $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [132]. Pro zvýšení jeho vodivosti byly částice pokryty tenkou vrstvou uhlíku. Výchozí směs pro katody byla vytvořena jemným mletím směsi obsahující 80 hm. % $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, 10 hm. % sazí (Super P, Timcal, Švýcarsko) a 10 hm. % pojiva EPDM (ethylen-propylen-dien monomer) po dobu 20 min. Homogenní suspence v 1-methyl-2-pyrrolidonu byla poté nanášena na hliníkové folie (Hohsen) o kruhovém průměru 16 mm. Elektrody byly před jejich použitím sušeny ve vakuu při 90°C po dobu minimálně 12 h.

2.5.2 Příprava elektrolytů

Pro testování katodového materiálu bylo připraveno 6 elektrolytů s iontovou kapalinou a 2 srovnávací standardní elektrolyty s organickými rozpouštědly. Elektrolyty byly připravovány rozpuštěním lithné soli LiTFSI nebo LiPF₆ v příslušné iontové kapalině při 110 °C v argonové atmosféře suchého boxu. Srovnávací roztoky byly připraveny rozpuštěním solí LiTFSI nebo LiPF₆ ve směsi organických rozpouštědel DEC:EC (50 : 50 obj. %) za laboratorní teploty v suchém boxu.

S anodovými materiály byly testovány elektrolyty obsahující příslušné sole (LiTFSI nebo LiFSI) rozpuštěné v iontové kapalině PYR₁₄TFSI při laboratorní teplotě. Přehled připravených elektrolytů je v tabulce 2.3.

Tabulka 2.3 Elektrolyty pro testování lithiových poločlánků.

Koncentrace soli	Sůl	Iontová kapalina	Testovaný materiál elektrody
$\underline{m} = 0,7$	LiTFSI	PYR ₁₄ TFSI	grafit
$\underline{m} = 0,7$	LiFSI	PYR ₁₄ TFSI	grafit
$\underline{m} = 0,7$	LiTFSI	BMMITFSI	Li ₂ FeSiO ₄
$\underline{m} = 0,5$	LiPF ₆	BMMITFSI	Li ₂ FeSiO ₄
$\underline{m} = 0,7$	LiTFSI	PYR ₁₄ TFSI	Li ₂ FeSiO ₄
$\underline{m} = 0,5$	LiPF ₆	PYR ₁₄ TFSI	Li ₂ FeSiO ₄
$M = 1$	LiTFSI	DEC:EC	Li ₂ FeSiO ₄
$M = 1$	LiPF ₆	DEC:EC	Li ₂ FeSiO ₄

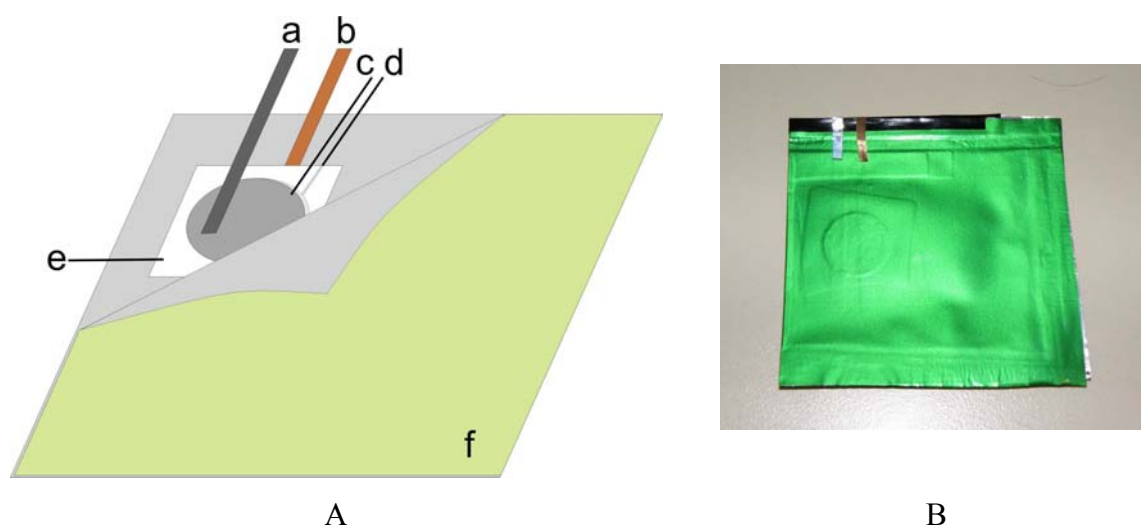
Vysv.: Symbolem \underline{m} je zde označena molalita v mol kg⁻¹ (mol soli na kg rozpouštědla), symbolem M molarita v mol dm⁻³.

2.5.3 Elektrochemická charakterizace poločlánků

Elektrochemická měření u výše popsaných poločlánků byla provedena v cele sestavené z trojvrstvých izolačních folií, které se používají v technologii výroby kávy (od toho se odvíjí jejich slangový název „coffee bag“, obr. 2.4). Měření bylo prováděno ve dvouelektrodovém uspořádání. V případě testování katodových materiálů byly jako pracovní elektrody použity připravené elektrody s Li₂FeSiO₄ na hliníkové folii (sloužící jako sběrač proudu pro katodové materiály) a jako pomocná a referentní elektroda sloužila

lithiová folie. Při testování anodové části baterie byly testovány elektrody s dvěma různými grafity (SLP30 nebo KS6L) nanesené na měděné folii (sběrač proudu pro anodové materiály) a jako pomocná a referentní elektroda byla použita opět lithiová folie. Elektrody byly od sebe odděleny separátorem Celgard® 2300 (trojvrstvá folie polypropylen-polyethylen-polypropylen), který byl nasycen elektrolytem.

Pro galvanostatická měření poločlánků za konstantního proudu byl použit potencio-galvanostat VMP3 (BioLogic, Francie) nebo Autolab PGSTAT 30 (EcoChemie, Holandsko). Měření byla prováděna při laboratorní a zvýšené teplotě (55 nebo 60 °C) při proudu odpovídajícím rychlosti C/10 nebo C/2 (proud, který odpovídá nabití článku za 10, resp. 2 h). Kompatibilita připravených elektrolytů s hliníkovou folií nebo elektrodou obsahující pouze saze a polymer (CB, EPDM) byla testována pomocí cyklické voltametrie při 60 °C, polarizační rychlostí 0,5 mV s⁻¹, v potenciálovém rozsahu 5 až 1 V, s lithiovou folií jako referentní elektrodou.



Obr. 2.4 A – Schéma uspořádání experimentální baterie. (a) a (b) kontakty k proudovým kolektorům, (c) lithiová folie a (d) proudový kolektor s vnitřní vrstvou pokrytou katodovým resp. anodovým materiálem oddělené od sebe separátorem (e). (f) vnější obal („coffee bag“), vakuovaný a po všech stranách zatavený. B – fotografie reálné cely.

2.6 Další použité přístroje a postupy pro charakterizaci elektrolytů

Základní elektrochemická charakterizace připravených elektrolytů byla měřena na ponteciostatech Autolab PGSTAT 10 nebo 30 (EcoChemie, Holandsko) obsahující modul FRA-2 pro impedanční měření.

Voltametrická měření gelových elektrolytů byla provedena v suchém boxu (MBraun, USA; argonová atmosféra, koncentrace O_2 a H_2O méně než 2 ppm) v nádobce vyvinuté Klápštěm a Vondrákem [133] a upravené Reiterem [134] se zlatou elektrodou (BASi, průměr 1,6 mm) nebo elektrodou ze skelného uhlíku (BASi, průměr 3 mm) sloužící jako pracovní elektroda. Jako pomocná elektroda byl použit skelný uhlík a jako elektroda referentní systém PMMA-Cd- Cd^{2+} ($E(\text{PMMA-Cd-Cd}^{2+}) = -0,44 \text{ V vs. SCE v PC}$) [135]. Pomocná a pracovní elektroda byly před každým měřením mechanicky čištěny aluminou (Metrohm).

Vodivost elektrolytů byla měřena pomocí impedanční spektroskopie, přičemž byla sledována závislost vodivosti na teplotě použitím cirkulační lázně Ministat 125-cc (s přesností $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, Huber, Germany). V případě gelových elektrolytů byl měřen čtverec gelu o rozměrech $2 \times 2 \text{ cm}$, tloušťce přibližně 1 mm, která byla zjištěna s přesností $\pm 0,05 \text{ mm}$ Mahrovým bodovým tloušťkoměrem. Tento čtverec gelu byl umístěn v sendvičovém uspořádání mezi dvě paralelní nerezové elektrody a bylo měřeno impedanční spektrum v rozsahu frekvencí 200 kHz až 1 Hz. Získané spektrum bylo analyzováno pomocí programu EcoChemie Autolab poskytující hodnotu odporu zjednodušeného elektrického obvodu. Ohmický odpor byl poté přepočítán na specifickou vodivost. U kapalných elektrolytů byla k měření vodivosti použita 2-elektrodová vodivostní nádobka Jenway (platinové elektrody, konstanta nádoby $S = 1,00 \pm 0,01$). Měření bylo provedeno stejným způsobem jako u gelových elektrolytů.

Připravené kapalné elektrolyty byly dále charakterizovány pomocí lineární a cyklické voltametrie na zlaté nebo platinové elektrodě ve tříelektrodovém uspořádání (referentní elektroda lithium, pomocná elektroda lithium).

U všech připravených elektrolytů byla provedena termogravimetrická analýza (TGA). Měření byla provedena na termogravimetrickém analyzátoru Netzsch STA 409 (Německo) na vzduchu nebo v argonové atmosféře s rychlostí zahřívání $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Vývoj a testování systémů polymer-iontová kapalina pro NO₂ sensor

Prvním úkolem bylo připravit binární elektrolyt polymer-iontová kapalina, který by byl vhodný pro použití v elektrochemickém sensoru NO₂. Jako nejlepší kombinace iontových kapalin a polymerů, kdy vznikají elektrolyty s dobrými mechanickými vlastnostmi (viz tab. 2.1), byly gely PEGMEMA-BMIPF₆ a PHEMA-BMIBF₄. U ostatních kombinací monomerů/makromonomerů s iontovými kapalinami docházelo k nežádoucím jevům během polymerizace, tj. k separaci fází (vylučování iontové kapaliny z polymeru), praskání či drolení gelu nebo nedokonalé polymeraci vzorku.

V sensoru byl také testován elektrolyt PEGMEMA-EMITFSI, který má dobré mechanické vlastnosti, vysokou iontovou vodivost a elektrolyt PEGMEMA-EMITFSI s přidavkem kyseliny methakrylové (MA) pro zlepšení pohyblivosti H⁺ iontů.

3.1.1 Základní elektrochemické charakteristiky vhodného elektrolytu

U gelů s vhodnými mechanickými vlastnostmi (PEGMEMA-BMIPF₆ a PHEMA-BMIBF₄) byla provedena impedanční a voltametrická měření. Z impedančních měření byla zjištěna specifická vodivost při 20 °C elektrolytu PEGMEMA-BMIPF₆ (43 : 57 mol. %) $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a elektrolytu PHEMA-BMIBF₄ (70 : 30 mol. %) $\sigma = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Iontová vodivost elektrolytů PEGMEMA-EMITFSI a PEGMEMA-EMITFSI-MA byla $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Vzhledem k dobré vodivosti při laboratorní teplotě a lepším mechanickým vlastnostem byly v sensoru testovány pouze elektrolyty PEGMEMA-BMIPF₆, PEGMEMA-EMITFSI, PEGMEMA-EMITFSI-MA.

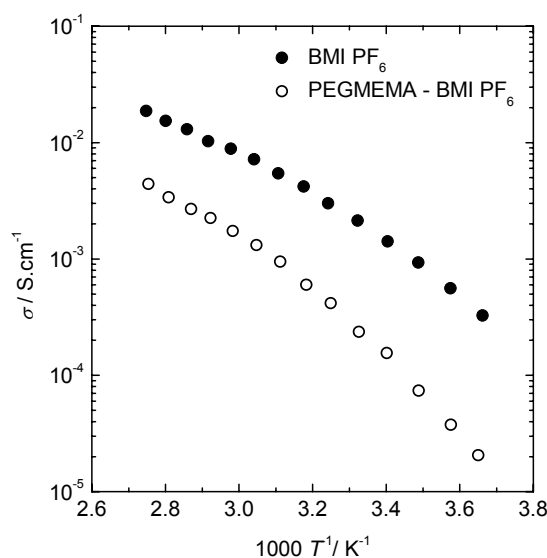
Na obr. 3.1. je znázorněna závislost vodivosti polymerního elektrolytu PEGMEMA-BMIPF₆ a čisté iontové kapaliny BMIPF₆ na reciproké termodynamické teplotě. V obou případech vodivost roste s teplotou a směrnice charakterizující závislost vodivosti na teplotě je v obou případech přibližně stejná, což vypovídá o shodném mechanismu transportu iontů v elektrolytu. Vodivost čisté iontové kapaliny BMIPF₆ je $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (při 20 °C), a klesá při ukotvení do polymeru. Na obr. 3.2 je srovnání závislosti vodivosti tří elektrolytů (PEGMEMA-BMIPF₆, PEGMEMA-EMITFSI, PEGMEMA-EMITFSI-MA), dále testovaných v ampérometrickém sensoru. Vzhledem k tomu, že použité polymery jsou iontově i elektronově nevodivé, je vodivost polymerního

elektrolytu dána pouze přítomností iontové kapaliny. Získaná data závislosti vodivosti na teplotě byla proložena křivkou Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), rovnice (3.1),

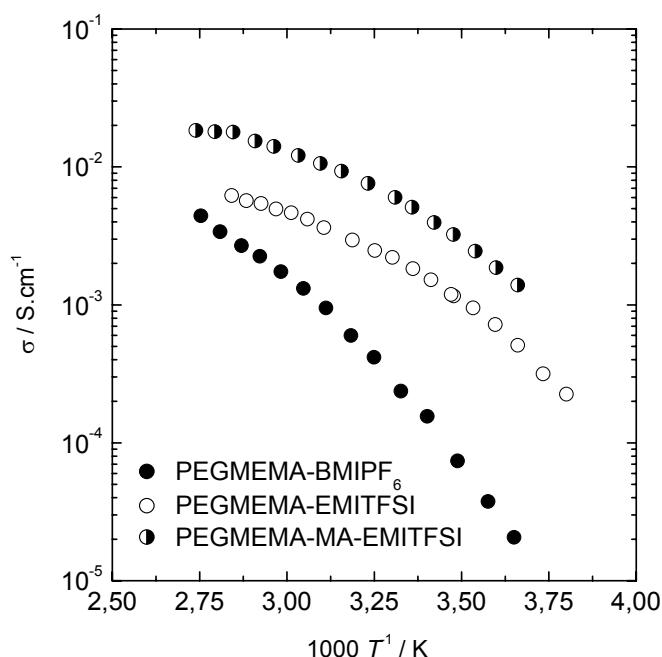
$$\sigma T^{0,5} = A \exp \left[\frac{-E_A}{R(T-T_0)} \right] \quad (3.1)$$

kde A je parametr vztažený k počtu volných nosičů náboje (iontů), E_A je aktivační energie vodivosti, R je univerzální plynová konstanta a T_0 je ideální teplota skelného přechodu. Analýzou získaných dat pomocí VTF rovnice byly získány hodnoty empirických parametrů A , E_A a T_0 .

Aktivační energie vodivosti odpovídá směrnici v Arrheniově koordinátě a vysvětluje, jak je vodivost ovlivňována teplotou. Srovnáním čisté BMIPF₆ a PEGMEMA-BMIPF₆ elektrolytů je vidět, že vodivost je redukována faktorem 9. Aktivační energie vodivosti je 7,1 kJ mol⁻¹ pro BMIPF₆ a 7,5 kJ mol⁻¹ pro PEGMEMA-BMIPF₆, což ukazuje jen malý vliv přítomného polymeru na E_A .



Obr. 3.1 Závislost vodivosti polymerního elektrolytu PEGMEMA-BMIPF₆ a čisté iontové kapaliny BMIPF₆.

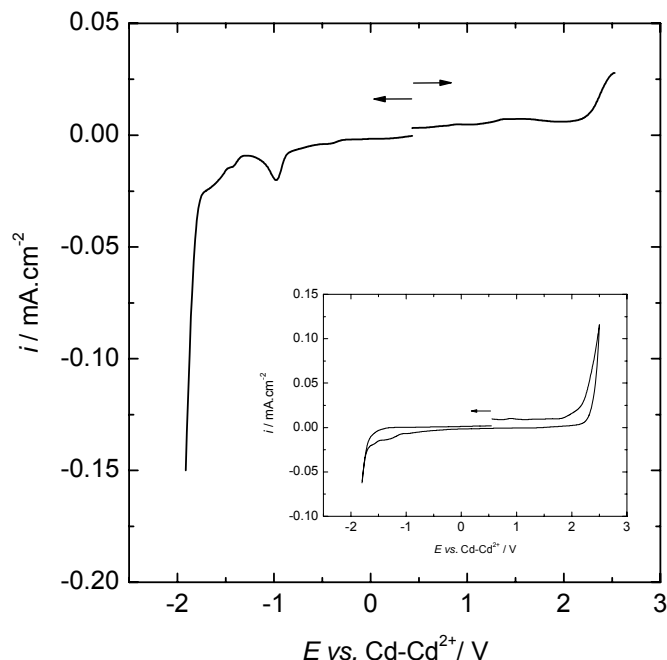


Obr. 3.2 Závislosti vodivosti elektrolýtů PEGMEMA-BMIPF₆, PEGMEMA-EMITFSI a PEGMEMA-EMITFSI-MA.

Voltametrická měření na platinové elektrodě ukázala, že připravené elektrolýty jsou elektrochemicky vysoce stabilní zvláště v případě použitého polymeru PEGMEMA, který neobsahuje volné hydroxylové skupiny a kde methyl etherová koncová skupina zlepšuje stabilitu polymeru (ve srovnání s HEMA a PEGMA). Methakrylátové a akrylátové polymerní elektrolýty byly již dříve testovány v Li-iontových bateriích, kde jsou kladeny vysoké nároky na elektrochemickou stabilitu elektrolýtu [50, 136, 137, 138]. Imidazoliové iontové kapaliny se slabě koordinovaným aniontem jako je hexafluorofosforečnan (PF_6^-) nebo tetrafluoroboritan (BF_4^-) poskytují dostupné elektrochemické okno přes 4 V. Katodický limit je dán přítomností kyselého vodíku H(2) na uhlíku C(2) imidazoliového kruhu, který podléhá ireverzibilní redukci při $-1,8$ V vs. Cd/Cd^{2+} . Anodický oxidační limit při $2,5$ V je přiřazován rozkladu aniontu [139].

Elektrochemická stabilita elektrolýtů byla měřena pomocí lineární voltametrie (LSV) na zlaté elektrodě a pomocí cyklické voltametrie na elektrodě ze skelného uhlíku, obr. 3.3. Zlatá elektroda byla vybrána z důvodu očekávání vyšší katalytické aktivity na tomto materiálu ve srovnání se skelným uhlíkem. Obě měření ukazují na katodickou stabilitu do $-1,8$ V ve shodě s dřívějšími experimenty [126]. V případě LSV na zlatě byla

pozorována malá ireverzibilní vlna připisovaná redukci stop vody při -1 V vs. Cd/Cd^{2+} o zanedbatelné proudové hustotě menší než $2,5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Elektrolyt je stabilní vůči oxidaci až do potenciálu přes $2,2$ V vs. Cd/Cd^{2+} .

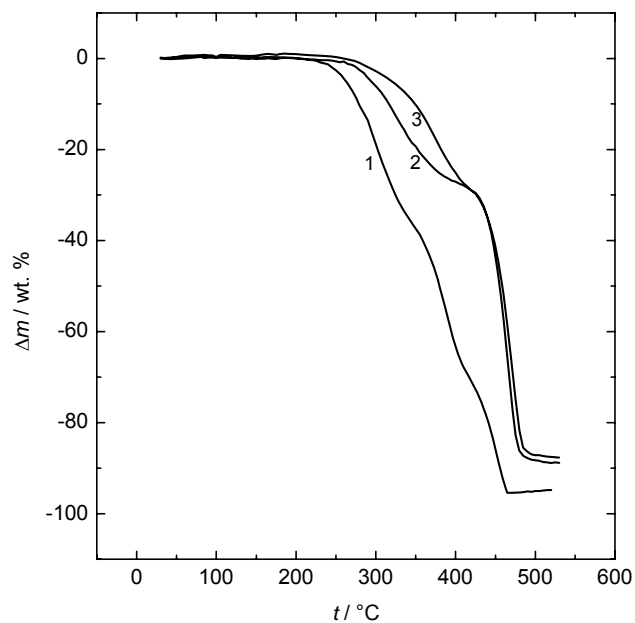


Obr. 3.3 Lineární voltametrie na zlaté elektrodě elektrolytu PEGMEMA-BMIPF₆ (43 : 57 mol. %), rychlost polarizace 5 mV s^{-1} (vložený cyklický voltamogram stejného elektrolytu na elektrodě ze skelného uhlíku).

3.1.2 Termická stabilita elektrolytu

Významnou výhodou polymerních elektrolytů založených na binárním systému polymer-iontová kapalina je vyšší tepelná stabilita v důsledku absence těkavého (a často hořlavého) organického rozpouštědla. Testovaný elektrolyt PEGMEMA-BMIPF₆ vykazuje teplotní stálost až do 230°C , u ostatních testovaných elektrolytů je tepelná stálost obdobná, viz obr. 3.4. V případě binárního elektrolytu polymer-iontová kapalina je tepelná stálost dána spíše stabilitou polymeru než stabilitou iontové kapaliny. V literatuře popsany rozklad polymethakrylátů se děje ve dvou exotermických reakčních krocích [140, 141] – rozklad koncové skupiny ($240 - 280^\circ\text{C}$) a celkový rozklad na monomerní jednotky (nad 310°C). Celkový rozklad elektrolytu je dokončen při asi 470°C .

Ve srovnání s elektrolyty s EMITFSI, má vykazuje elektrolyt PEGMEMA-BMIPF₆ nižší stálost a to v důsledku přítomnosti méně stálého hexafluorofosforečnanového iontu.



Obr. 3.4 Záznam termogravimetrické analýzy polymerních elektrolytů měřené pomocí TGA, (teplotní gradient 5°C min^{-1} , měřeno na vzduchu): (1) PEGMEMA-BMIPF₆, (2) PEGMEMA-EMITFSI, (3) PEGMEMA-EMITFSI-MA.

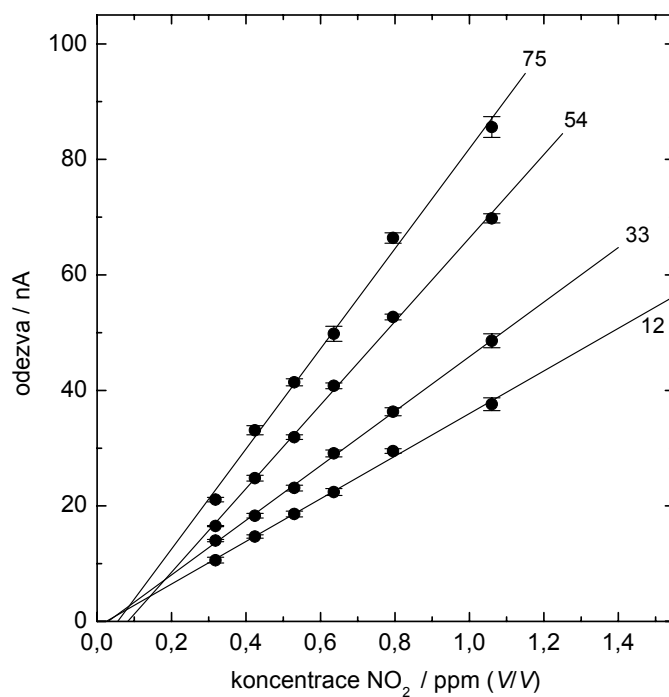
3.2 Testování systémů polymer-iontová kapalina v senzoru pro NO₂

3.2.1 Steady-state voltametrická křivka – optimalizace pracovního potenciálu senzoru s Au pracovní elektrodou

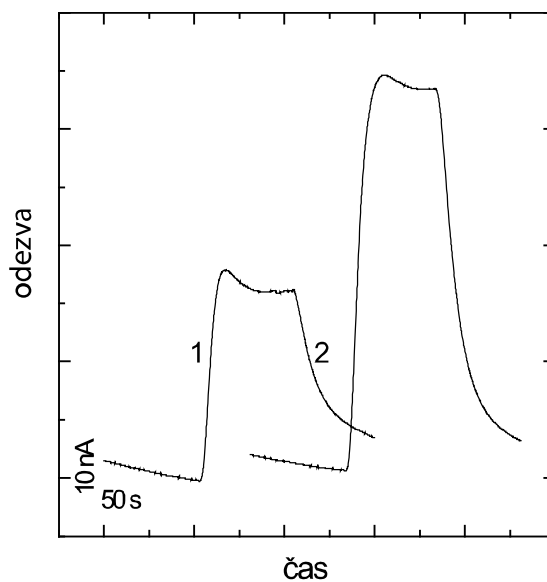
Nejprve bylo nutné zjistit pracovní potenciál ampérometrického senzoru, při kterém by byla odezva na oxid dusičitý největší. Za tímto účelem byla změřena steady-state voltametrická křivka. Měření bylo provedeno při 54 % relativní vlhkosti, pro koncentraci analytu 0,6 ppm, v rozmezí potenciálů 300 až –1000 mV vs. Pt/air. Vhodný potenciál leží v oblasti limitního proudu, kde rozdíl mezi hodnotou proudu pozadí (čistý vzduch) a hodnotou proudu odpovídajícího pozadí s analytem (vzduch + NO₂) je největší. Pracovní potenciál pro sensor s elektrolyty na bázi PEGMEMA a iontových kapalin pro redukci oxidu dusičitého, rovnice (1.1), byl určen –900 mV vs. Pt/air a byl používán pro další testování sensorů.

3.2.2 Koncentrační závislost senzoru

Závislost signálu senzoru na koncentraci oxidu dusičitého byla sledována při 4 různých relativních vlhkostech (RH 12, 35, 54 a 75 %) pro všechny testované sensory. Koncentrační závislost byla pro všechny sensory lineární ve studovaném rozsahu koncentrací 0,3 až 1,1 ppm (*V/V*), obr. 3.5. Parametry kalibračního grafu byly získány ze 6 bodů (každý bod je průměrem 6 měření) a jsou v tabulce 3.1. Hodnoty platí pro relativní vlhkost testovaného plynu 54 %. Limit detekce byl získán z poměru trojnásobku standardní odchylky a směrnice kalibrační závislosti. Čas odezvy byl určen jako čas potřebný pro dosažení 90% (10%) maximální odezvy po skokové změně koncentrace NO₂ ve vzduchu z 0 na 0,5 ppm (a zpět z 0,5 ppm na 0); ilustrační záznamy odezev jsou na obr. 3.6.



Obr. 3.5 Kalibrační závislost sensoru S1 (potenciál -900 mV, koncentrační rozsah $0,3$ - $1,1$ ppm (V/V), průtoková rychlost 1 ml.s^{-1} , každý bod je průměrem 6 měření) pro relativní vlhkost 12; 33; 54 a 75%.



Obr. 3.6 Odezvy sensoru S1 na skokovou změnu koncentrace NO₂ z 0 na $0,3$ (1) resp. na $0,5$ ppm (V/V) (2); (potenciál -900 mV, RH 54%, průtoková rychlost 1 ml.s^{-1})

Tabulka 3.1. Základní analytické parametry testovaných sensorů (geometrické parametry sensorů a složení elektrolytů jsou v tab. 2.2) získané za podmínek: koncentrační rozsah 0,3 až 1,1 ppm (V/V) NO₂ ve vzduchu, kalibrační přímka proložená 6 body (každý bod je průměrem ze 6 měření), RH = 54 %, laboratorní teplota; interval spolehlivosti je určen na hladině významnosti 95 %).

Sensor	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Citlivost, nA ppm ⁻¹	72,3	345,4	447,9	850,7	188,8	176,4
(RSD, %)	± 1,6	± 24,8	± 23,6	± 32,2	± 6,2	± 2,9
	(2,1)	(6,8)	(5,0)	(3,6)	(3,1)	(1,6)
Úsek, nA	-5,9	*)	*)	*)	-7,6	*)
	± 1,1				± 4,2	
Standardní odchylka, nA	0,9	8,8	13,5	18,4	3,53	1,65
Determinační koeficient, R ²	0,998	0,986	0,990	0,995	0,996	0,999
Limit detekce, ppm	0,04	0,08	0,09	0,06	0,06	0,03
Čas odezvy, t ₉₀ (t ₁₀), s	15 (33)	15 (25)	13 (28)	11 (23)	11 (21)	14 (24)

*) Hodnota úseku ležela uvnitř intervalu spolehlivosti a tudíž není uváděna.

Podle očekávání, citlivost detekce rostla s rostoucí geometrickou plochou indikační elektrody. Pro své rozměry lze Au-síťku považovat za soubor páskových mikroelektrod pracujících při stejném potenciálu. Proud tekoucí tímto souborem, I , je přímoúměrný celkové geometrické ploše souboru, tj. součtu plochy zlata tvořícího síťku, A_{Au} , a plochy tuhého elektrolytu v otvorech síťky, A_{SE} [142],

$$I = \frac{nFDc(A_{Au} + A_{SE})}{\delta}, \quad (3.2)$$

kde c je koncentrace analytu v testované plynné fázi a ostatní symboly mají svůj obvyklý význam. Podle této rovnice by závislost citlivosti na celkové ploše indikační elektrody měla být lineární. Ukázalo se však, že citlivost je ovlivňována relativní vlhkostí testovaného plynu, přičemž stupeň ovlivnění se měnil s plochou elektrody, viz kap. 3.2.3

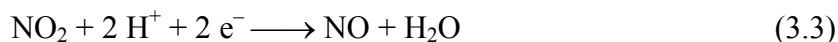
Dlouhodobá stabilita signálu byla sledována po dobu 10 měsíců. Relativní směrodatná odchylka odezvy za toto období byla v průměru 9 % pro koncentraci NO₂ 0,3 ppm a 7 % pro koncentraci 1,1 ppm. Základní analytické charakteristiky byly

srovnávány se sensory obdobné geometrické struktury, ale s různými polymerními elektrolyty a různými indikačními elektrodami popsány v literatuře, viz tabulka 3.2.

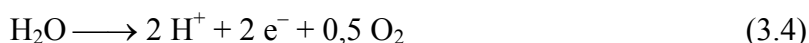
3.2.3 Závislost citlivosti na geometrické ploše indikační elektrody a na relativní vlhkosti

Závislost citlivosti detekce na celkové geometrické ploše elektrody při různé relativní vlhkosti testovaného plynu je na obr. 3.7. Závislost lze považovat za přímoúměrnou celkové ploše elektrody pro všechny testované sensory pouze při detekci v plynu o nejvyšší testované vlhkosti. Při nižších vlhkostech dochází k poklesu citlivosti tím více, čím je plocha elektrody větší a vlhkost menší. Velmi dobře je vidět vliv vlhkosti na citlivost sensorů o různé velikosti plochy indikační elektrody též na grafu ve formátu citlivost vs. relativní vlhkost, obr. 3.8.

Příčinou závislosti odezvy na RH může být jednak absorpce vlhkosti iontovou kapalinou a tím snížení její viskozity [54]; je tak ovlivněna hodnota difúzního koeficientu NO₂, což se projeví zvýšením redukčního proudu. Další příčinou je zřejmě ovlivnění kinetiky redukce NO₂ vlhkostí. Dle obecně přijímaného mechanismu redukce NO₂ na zlaté elektrodě, jak již bylo uvedeno v úvodu, je celková rovnice reakce (3.3)

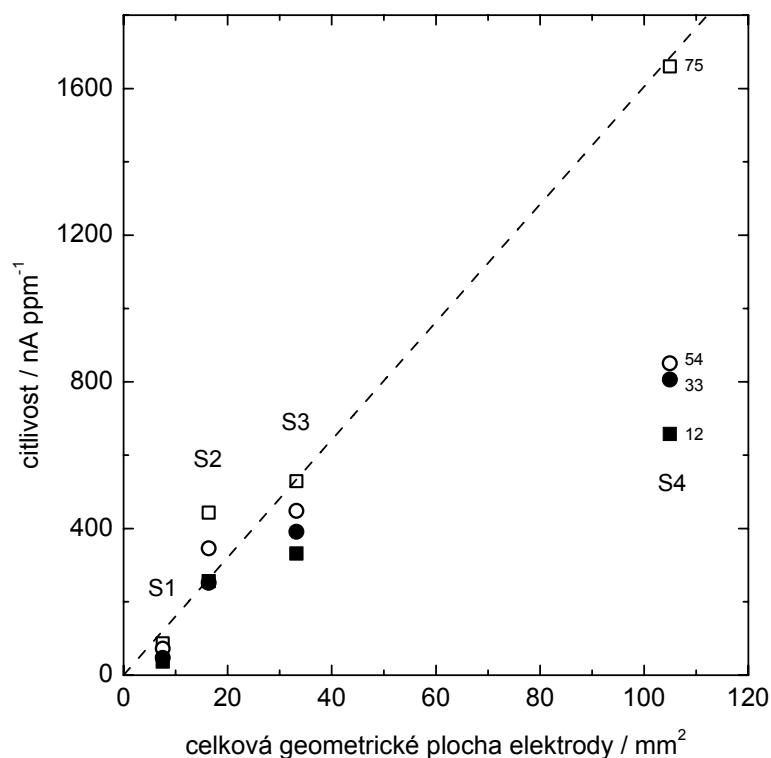


Potřebné protony jsou produkovány na pomocné elektrodě oxidací vody



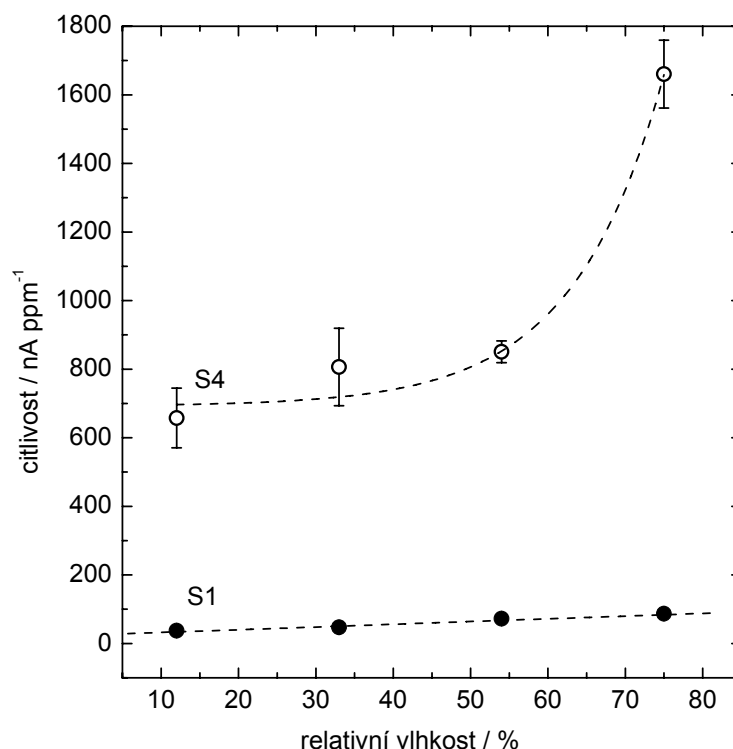
Proud tekoucí senzorem je řízen redukcí NO₂ dle rov. (3.3) v případě, že produkce protonů reakcí (3.4) a rychlost jejich transportu z místa vzniku na pomocné elektrodě k místu spotřeby na indikační elektrodě je dostatečná.

V senzorech o malé geometrické ploše indikační elektrody, na níž zreaguje za jednotku času relativně malé množství NO₂ molekul, lze tuto podmínku splnit i v plynu o nízké vlhkosti. Proud je v tomto případě řízen reakcí (3.3) a citlivost detekce je lineární funkcí geometrické plochy elektrody. Z toho vyplývá, že při stanovení NO₂ v plynech o měnící se relativní vlhkosti je výhodné používat sensory s indikační elektrodou o malé geometrické ploše. Pro ně je závislost na relativní vlhkosti malá v širokém oboru RH, viz obr. 3.8, závislost pro sensor S1; lze ji považovat za lineární a ze směrnice této závislosti vyplývá změna citlivosti na změnu RH, 0,8 nA ppm⁻¹ na 1 % RH.



Obr. 3.7 Závislost citlivosti NO₂ sensorů S1 až S4 na geometrické ploše indikační elektrody při různých relativních vlhkostech testovaného plynu (RH v % uvedeny u jednotlivých závislostí). Každý bod je střední hodnotou ze 6 měření, RSD v intervalu od 1,5 do 6,8 %.

V senzorech o velké geometrické ploše elektrody zreaguje podstatně více molekul NO₂, takže v plynech o malé vlhkosti nestačí produkce protonů krýt jejich spotřebu. Odezva je tak řízena především reakcí (3.4) a citlivost detekce je nižší než by odpovídalo při dané koncentraci NO₂ ploše elektrody a závisí výrazně na RH. Teprve při vysoké vlhkosti plynu je v systému dostatek vody k tomu, aby proud určovala reakce (3.3), tj. koncentrace NO₂, a citlivost byla lineárně závislá na geometrické ploše elektrody.



Obr. 3.8 Závislost citlivosti na relativní vlhkosti plynu pro testované sensory s nejmenší (S1 – plné kolečko) a největší (S4 – prázdné kolečko) celkovou geometrickou plochou indikační elektrody (geometrické plochy jsou uvedeny u jednotlivých závislostí v mm²).

3.2.4 Vliv změn ve složení spe na odezvu sensoru

Kromě základního elektrolytu s iontovou kapalinou BMIPF₆ byl připraven elektrolyt s vodivější iontovou kapalinou, EMITFSI, a elektrolyt s kopolymerovanou kyselinou methakrylovou, MA, jako dalším možným zdrojem protonů. Ukázalo se však, že průměrná citlivost vztažená na jednotku geometrické plochy indikační elektrody (v jednotkách nA ppm⁻¹ mm⁻²) při 75% vlhkosti zjištěná pro sensory s elektrolytem PEGMEMA-BMIPF₆-PEGDMA (S1 až S4) je $15,8 \pm 5,7$, pro sensor s elektrolytem PEGMEMA-EMITFSI-PEGDMA (S5) $11,3 \pm 0,5$ a pro sensor s elektrolytem PEGMEMA-EMITFSI-MA-PEGDMA (S6) je $11,0 \pm 0,7$. Statisticky nevýznamné rozdíly v hodnotách citlivostí vztažených na jednotku geometrické plochy byly zjištěny i v prostředí o RH = 12 %. Je zřejmé, že vliv složení testovaných elektrolytů na citlivost detekce je zanedbatelný, hodnoty citlivostí se v rámci intervalu spolehlivosti neliší. Složení elektrolytu nemělo výrazný vliv ani na jiné parametry sensorů, viz tabulka 3.1.

3.2.5 Vliv interferentů

Testován byl vliv dvou potenciálních interferentů – oxidu siřičitého a sirovodíku. Oxid siřičitý neposkytuje při pracovním potenciálu detekce NO₂, -0,9 V vs. Pt/air, na Au síťkové elektrodě měřitelný signál, což je v souladu s výsledky v práci [143], kde oxidace SO₂ na zlatě v kyselém i zásaditém prostředí probíhá při odlišném potenciálu než redukce nebo případná oxidace NO₂. Vážnými interferenty jsou plyny s oxidačními vlastnostmi, např. ozón a chlór. Další z potenciálních interferentů, sirovodík, při potenciálu -0,9 V neposkytuje měřitelný signál, lze jej oxidovat, ale až při potenciálu asi +1 V.

3.2.6 Závislost potenciálu pseudoreferentní Pt/air elektrody na relativní vlhkosti

Pt/air elektroda v kontaktu s tuhým elektrolytem je velmi často používanou pseudoreferentní elektrodou v ampérometrických solid-state senzorech plynů. Potenciál této elektrody je smíšený potenciál určený redukcí kyslíku a dalšími reakcemi zahrnujícími oxidačně redukční systémy oxidů platiny [144]. Závislost potenciálu Pt/air elektrody v kontaktu s hydrofilním Nafionem (Pt-Nafion/air) a se změkčeným PVC obsahujícím hydrofobní elektrolyt (Pt-PVC/air) na RH vzduchu byl měřen v práci [131]. Bylo zjištěno, že s rostoucí RH potenciál Pt-Nafion/air elektrody nelineárně klesá, kdežto potenciál Pt-PVC/air elektrody lineárně roste. Stejnou metodikou jako v práci [131] bylo zjištěno, že potenciál pseudoreferentní elektrody Pt-PEGMEMA-BMIPF₆/air použité v této práci na relativní vlhkosti nezávisí; potenciál této elektrody byl 815 ± 12 mV vs. SHE.

Pro srovnání, potenciál Pt-Nafion/air byl 1080 – 910 mV vs. SHE a potenciál Pt-PVC/air elektrody 524 – 537 mV vs. SHE, při RH vzduchu mezi 11 a 72 % [131]. Potenciál Pt elektrody v kyslíkem nasyceném roztoku 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ byl 1060 mV vs. SHE [145]. Je zřejmé, že složením a strukturou použitých polymerů je smíšený potenciál Pt/air pseudoreferentní elektrody výrazně ovlivňován. Pouze potenciál Pt-Nafion/air elektrody je vzhledem ke složení Nafionu blízký potenciálu zjištěnému v roztoku H₂SO₄.

Tabulka 3.2 Srovnání vybraných analytických parametrů získaných pro ampérometrické solid-state NO₂ sensory s různými solid polymerními electrolyty. (PVC-NPOE-TBAPF₆ = poly(vinyl chlorid) – 2-nitrophenyloctyl ether – hexafluorofosforečnan tetrabutylammonia; PEO = poly(ethylen oxid)).

Literatura	Tato práce	[40]	[44]	[72]	[47]	[146]
Indikační elektroda	Au-minisítka, S1, 7,54 mm ²	Au- minisítka, 42 mm ²	Au- minisítka, 8 mm ²	Au-prášek 50 mm ²	Retikulovaný skelný uhlík	Porézní Au, (vakuové pokovení)
Elektrolyt	PEGMEMA- BMIPF ₆ -PEGMA	Nafion	PVC-NPOE- TBAPF ₆	PVC-NPOE- TBAPF ₆	PVC-NPOE- TBAPF ₆	PEO (ZnCF ₃ SO ₃)
Pracovní potenciál, mV vs. Pt/Air	–900	–300	–300	–500	–500	Galvanic cell
Lineární dynamický rozsah, ppm (<i>V/V</i>)	0,3 – 1,1	0,3 – 7,1	0,2 – 5	0,6 – 2	0,2 – 2,2	0,02 – 1
Citlivost, nA ppm ^{–1}	72 (RH 54 %)	59 (RH 42 %)	22 (RH 54 %)	411 (RH 54 %)	277 (RH 54 %)	0.47
Limit detekce, ppm (<i>V/V</i>)	0,04	0,2	0,075	0,05	0,08	0,02
Čas odezvy, <i>t</i> ₉₀ (<i>t</i> ₁₀), s	15 (33)		14 (27)	50 (50)	19 (33)	3 (180)
Vliv RH, nA ppm ^{–1} per 1 % RH	0,8	1,4	0,14	–	1	–
Opakovatelnost, RSD, %	0,45 (for 0,3 ppm); 0,93 (for 1,1 ppm)	0,4 (for 0,75 and 4 ppm)	1,2 (for 0,53 ppm)	1 (for 2 ppm)	–	3 (for 0,2 ppm)

3.2.7 Testování sensoru s RVC indikační elektrodou

V sensoru byla také testována pracovní elektroda z retikulovaného skelného uhlíku. Byla změřena steady-state polarizační křivka redukce oxidu dusičitého při relativní vlhkosti 54 % při koncentraci 1,1 ppm oxidu dusičitého pro zjištění pracovního potenciálu. Polarizační křivka měla podobný charakter jako v případě zlaté indikační elektrody. Pracovní potenciál tohoto sensoru, který byl určen při nejvyšším rozdílu mezi hodnotou signálu na čistý vzduch a signálu na vzduch s oxidem dusičitým, byl -600 mV vs. Pt/air.

Při tomto potenciálu byla zjištěna lineární závislost signálu sensoru na koncentraci oxidu dusičitého v koncentračním rozmezí 0,3 – 0,8 ppm. Tuto závislost lze popsat rovnicí (3.5), kde I je proud v nA a c je koncentrace v ppm.

$$I = 0,010 c(\text{NO}_2) + 0,001 \quad (3.5)$$

Analytické parametry tohoto sensoru jsou srovnány v tabulce 3.3 s podobným senzorem s elektrodou RVC, ale rozdílným elektrolytem. Jak je vidět ze srovnání těchto dvou sensorů, citlivost testovaného sensoru s RVC je mnohem nižší než sensoru dříve publikovaného [26] a i mnohem nižší než testovaných sensorů se zlatou indikační elektrodou S1 – S6. Kontakt mezi RVC a používaným elektrolytem je zřejmě špatně definovaný, což vede ke špatně definovanému třífázovému rozhraní. Z toho zřejmě plyne i zjištěná nezávislost sensoru s RVC na relativní vlhkosti (v rozsahu 12 – 75 %). Je zřejmé, že v testovaném uspořádání není kombinace RVC elektrody s polymerním elektrolytem s iontovou kapalinou pro detekci látek v plynné fázi vhodná.

Tabulka 3.3 Vybrané analytické parametry získané pro sensor s RVC indikační elektrodou, srovnané s podobným senzorem [26], standardní chyby směrnice a úseku jsou uvedeny v závorkách.

Parametr	RVC	RVC [26]
Elektrolyt	PEGMEME, BMIPF ₆	PVC, NPOE, TBAPF ₆
Citlivost, nA/ppm	0,010 (0,001)	0,277 (0,009)
Úsek, nA	0,001 (0,001)	0,003 (0,007)
Standardní chyba, nA	0,661	0,015
Korelační koeficient	0,964	0,994
Počet bodů	5	15
Pracovní potenciál vs Pt/Air, mV	-600	-500
Lineární koncentrační rozsah, ppm	0,3 – 0,8	–

3.3 Testování iontových kapalin pro Li-ion baterie

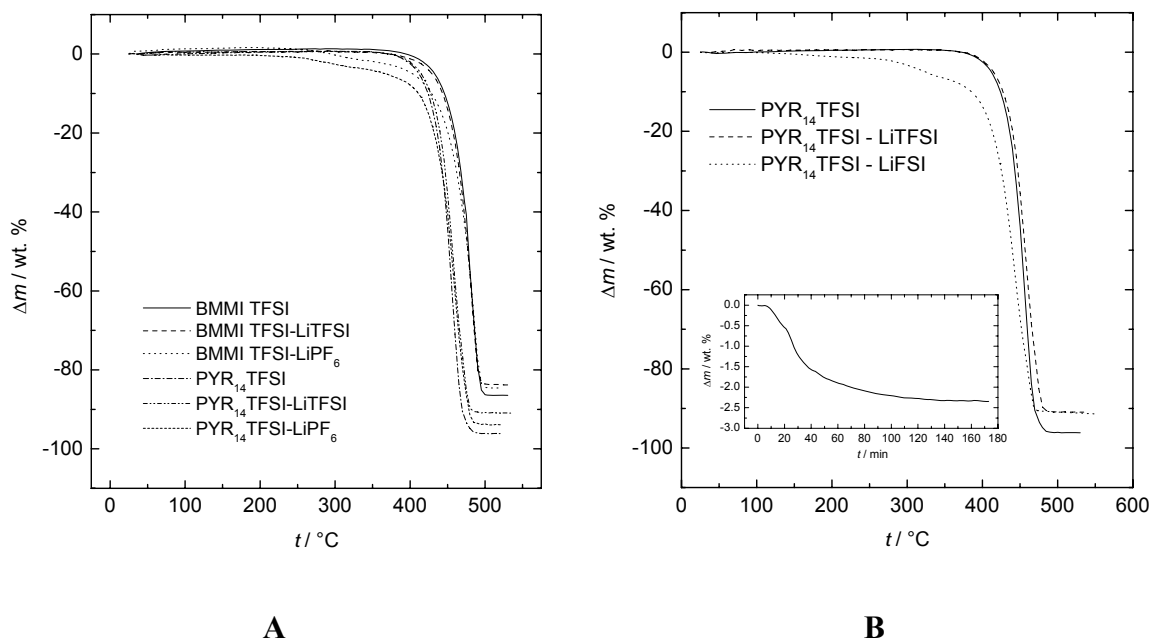
3.3.1 Teplotní stabilita iontových kapalin jako elektrolytů

Pro potenciální aplikaci elektrolytů v bezpečných Li-ion bateriích je klíčová jejich vysoká teplotní stabilita a nehořlavost. Zatímco běžné elektrolyty na bázi organických karbonátů jsou hořlavé a těkavé, iontové kapaliny s TFSI⁻ anionem jsou teplotně výrazně stabilnější. Termická stabilita elektrolytů s iontovou kapalinou byla studována pomocí termogravimetrické analýzy. Obr. 3.9. ukazuje záznamy termogravimetrické analýzy vybraných elektrolytů s iontovými kapalinami PYR₁₄TFSI a BMMITFSI. Vzhledem k nulové nebo téměř nulové tenzi par studovaných elektrolytů byla definována teplota rozkladu T_{dec} jako teplota, kdy úbytek hmotnosti vzorku přesáhne 1 hm. %.

U všech vzorků byl zjištěn velmi malý hmotnostní úbytek (pod 0,2 hm. %) při teplotách nad 120 °C. Čisté iontové kapaliny se rozkládají v jediném kroku v rozmezí teplot od 380 do 450 °C. V přítomnosti lithných solí dochází ke snížení hodnot T_{dec} v důsledku nižší stability aniontu PF₆⁻ a FSI⁻. Teplotní stabilita elektrolytů s LiPF₆ a LiFSI může být ovlivněna stopovým množstvím vody, která mohla být absorbována vzorkem během transportu do analyzátoru. Hexafluorofosforečnanový anion i fluorosulfonylová skupina FSI aniontu jsou více reaktivní vůči vodě než např. skupina SO₂CF₃, obzvláště při zvýšené teplotě [147]. Isotermická TGA u elektrolytů s FSI⁻ anionem ale neukázala žádný rozklad během 24 h při 125 °C [148]. Na vloženém obr. 3.9 B je uvedena křivka isotermické TGA elektrolytu LiFSI-PYR₁₄TFSI při 150 °C, kde dochází k úbytku asi 2,5 hm. % během prvních 80 min a poté se již hmotnost prakticky nemění. Tento hmotnostní úbytek se dá vysvětlit vypařováním stopového množství vody a částečným rozkladem elektrolytu za přítomnosti vody. U elektrolytů BMMITFSI-LiFSI a PYR₁₄TFSI-LiFSI byla teplota rozkladu stanovena na rozmezí teplot od 385 do 405 °C. V přítomnosti soli LiPF₆ v iontové kapalině BMMITFSI nebo PYR₁₄TFSI se teplotní stabilita elektrolytů snížila až na 315 °C resp. 255 °C. Nižší stabilita PF₆⁻ anionu byla již pozorována dříve [149, 150].

Navzdory sníženým hodnotám T_{dec} je možné považovat připravené elektrolyty za výrazně bezpečnější z hlediska hořlavosti a požární bezpečnosti než elektrolyty dosud používané. Systémy na bázi iontových kapalin se vždy rozkládají bez hoření či výbuchu nezávisle na atmosféře, ve které je termická analýza prováděna (vzduch, argon, dusík).

U všech testovaných elektrolytů byla zjištěna rozkladná reakce v jediném kroku a vzhled produktů rozkladu ukazuje na karbonizační rozklad více než na spalování.



Obr. 3.9 Křivky termogravimetrické analýzy studovaných elektrolytů (teplotní gradient 5°C min^{-1} , argonová atmosféra). (B) vložený graf: isothermická TGA při 150°C pro elektrolyt PYR₁₄TFSI-LiTFSI.

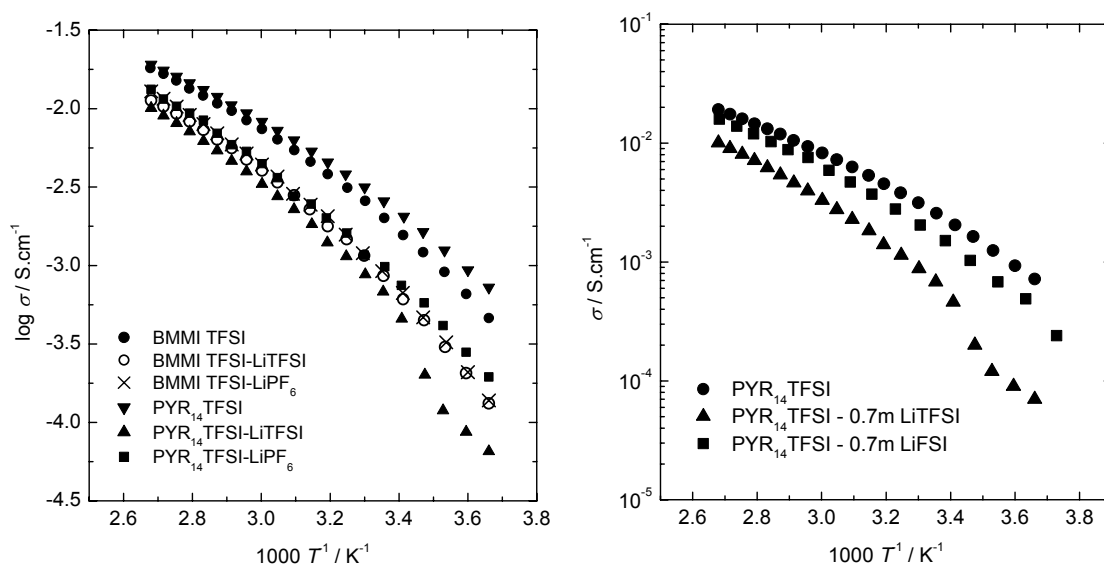
3.3.2 Vodivost studovaných elektrolytů s iontovými kapalinami

Iontové kapaliny vykazují čistě iontovou vodivost díky tomu, že obsahují jak volné ionty, tak iontové páry a složitější asociáty iontů. S teplotou jejich vodivost roste vzhledem ke zvyšujícímu se počtu volných iontů, rostoucí pohyblivosti iontů a klesající viskozitě iontové kapaliny. Pro použití v elektrochemických systémech je nutné zajistit dostatečnou vodivost daného elektrolytu.

Závislost iontové vodivosti připravených elektrolytů byla měřena v rozmezí teplot 0 až 100°C (viz Arrheniův graf závislosti $\log \sigma$ na reciproké termodynamické teplotě na obr. 3.10). Podle očekávání byla vodivost roztoků lithných solí v iontových kapalinách nižší než vodivost čisté iontové kapaliny. Rovnováhy reakcí podle rovnic (3.6) a (3.7)



jsou posunuty přídavky lithných solí směrem doprava, což vede k poklesu vodivosti. Na rozdíl od elektrolytů na bázi organických rozpouštědel, kde u lithných solí lze nalézt maxima vodivosti [151], vodivost elektrolytů s iontovými kapalinami klesá v celém rozsahu koncentrací soli [106, 114]. V případě použití soli LiPF_6 nebo LiFSI namísto LiTFSI pokles vodivosti není tak velký. Jak je známo, přidáním iontu stejného, jaký je již v roztoku obsažen, se rovnováha v rovnici (3.6) nebo (3.7) posune směrem doprava, naopak při přidání soli s aniontem odlišným se rovnováha posune směrem doleva a v roztoku je tak více volných iontů, které jsou schopné převádět náboj. Jistý pokles ve vodivosti elektrolytu je ale přesto pozorován. Přídavkem soli do iontové kapaliny se zároveň zvýší její viskozita, tím se znesnadní pohyb iontů a sníží se její vodivost.



Obr. 3.10 Arrheniův graf závislosti vodivosti elektrolytů na teplotě (teplotní rozsah od 0 do 100 °C).

U elektrolytu $\text{PYR}_{14}\text{TFSI} - \text{LiTFSI}$ byl pozorován reprodukovatelný a vratný pokles vodivosti při teplotě 15 °C, která je blízká teplotě krystalizace (vytvoření nové fáze) zjištěné pomocí DSC [117]. Iontové kapaliny a jejich roztoky lithných solí mají obecně nižší vodivost než konvenční karbonátové roztoky, hlavně při nižších teplotách. Tato nevýhoda může být překonána přídavkem organického rozpouštědla, který by posunul rovnováhu (3.3, 3.4) ve prospěch reaktantů [114, 126, 152], nebo zvýšením pracovní teploty. Obě metody sníží viskozitu a zvýší také převodové číslo lithného kationtu. Vodivosti elektrolytů při 60 °C se pohybují od $3,3 \cdot 10^{-3}$ do $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (viz tab. 3.3),

což jsou dostatečně vysoké hodnoty pro dobré elektrochemické chování jak pro katodový tak i pro anodový materiál baterie.

Při použití soli LiFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ pokles vodivosti nebyl tak veliký jako u elektrolytu se solí LiTFSI a vodivost tohoto elektrolytu ($\text{LiFSI-PYR}_{14}\text{TFSI}$) dosahovala vyšších hodnot i při teplotách okolo $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hlavní příčinou lepší vodivosti tohoto elektrolytu je nižší viskozita díky menší velikosti FSI^{-} aniontu.

Tabulka 3.3 Specifické vodivosti σ (při 20 a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) studovaných iontových kapalin a jejich elektrolytů s lithnými solemi.

Elektrolyt	$\sigma (20\text{ }^{\circ}\text{C}), \text{S cm}^{-1}$	$\sigma (60\text{ }^{\circ}\text{C}), \text{S cm}^{-1}$
BMMITFSI	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
$\underline{m} = 0,7$ LiTFSI v BMMITFSI	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\underline{m} = 0,5$ LiPF_6 BMMITFSI	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
$\underline{m} = 0,7$ LiTFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
$\underline{m} = 0,5$ LiPF_6 v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
$\underline{m} = 0,7$ LiFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$

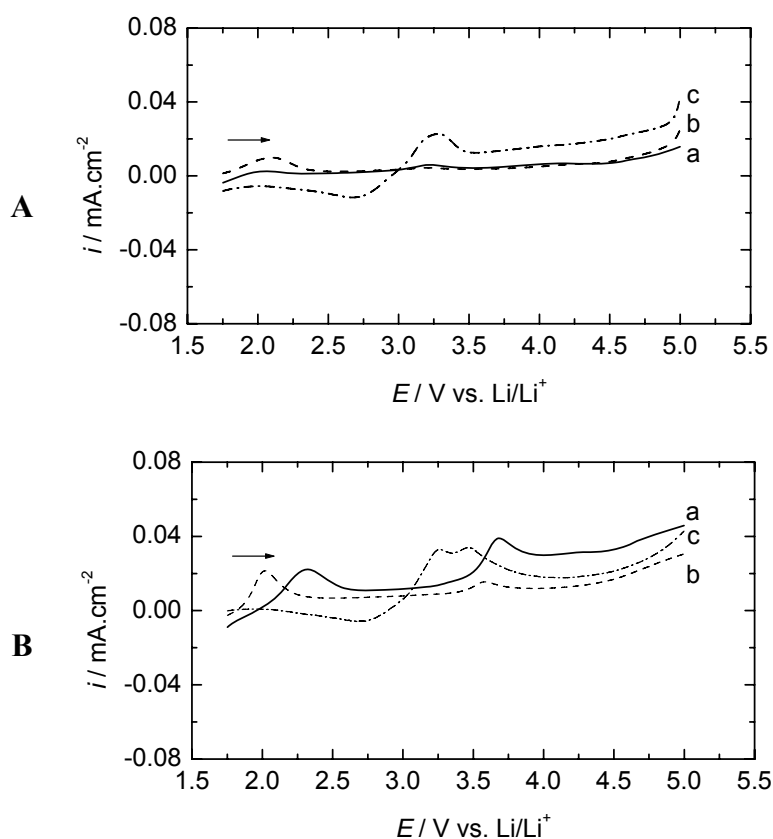
3.3.3 Elektrochemická stabilita elektrolytů

Aprotické iontové kapaliny vykazují velmi vysokou elektrochemickou stabilitu. Perfluorované anionty i pyrrolidiniové kationty velmi obtížně podléhají redukci i oxidaci a jejich stálost umožňuje např. elektrochemickou depozici řady kovů (i lithia). Imidazoliové kationty jsou elektrochemicky méně stálé vůči redukci především kvůli přítomnosti vodíkového atomu na uhlíku C(2) imidazoliového kruhu, který podléhá irreverzibilní redukci při přibližně 1 V vs. Li/Li^{+} . Substitucí methylovou skupinou se stabilita kationtu zvýší. Proto byly použity iontové kapaliny s kationty, které jsou elektrochemicky velmi stálé (PYR_{14}^{+} a BMMI^{+}).

Elektrochemická stabilita elektrolytů byla studována pomocí lineární voltametrie (LSV) a cyklické voltametrie (CV) na platinové a zlaté pracovní elektrodě. V oblasti vysokých potenciálů jsou elektrolyty stálé až do 5 V vs. Li/Li^{+} , kde limitujícím faktorem jak pro BMMITFSI tak i pro $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ byla stabilita aniontu, obr. 3.11. Přídavek LiTFSI

nebo LiPF_6 v obou případech zmíněných ILs stabilitu iontových kapalin vůči oxidaci výrazně neovlivňuje, jak bylo již publikováno Saintem a kol. pro různé ILs [153].

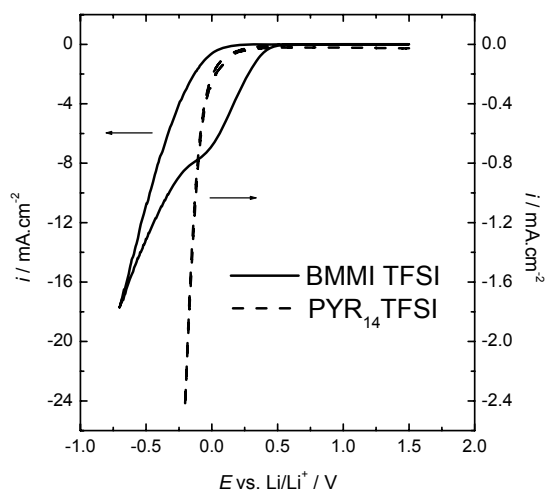
Jak již bylo uvedeno výše, pyrrolidiniové kationty jsou vůči redukci odolnější než imidazoliové (jak di-, tak trisubstituované). Obr. 3.12 ukazuje cyklický voltammogram čistých iontových kapalin na zlatě. BMMI^+ podléhá nevratné redukci při potenciálu 0,4 V, zatímco PYR_{14}^+ redukci nepodléhá a při potenciálu pod 0,1 V vs. Li/Li^+ dochází k redukci aniontu. Pravděpodobným důvodem vysoké stability PYR_{14}^+ je spíše kinetická stabilita než stabilita termodynamická. Tomu také odpovídá výrazně nižší proudová hustota ve srovnání s BMMITFSI.



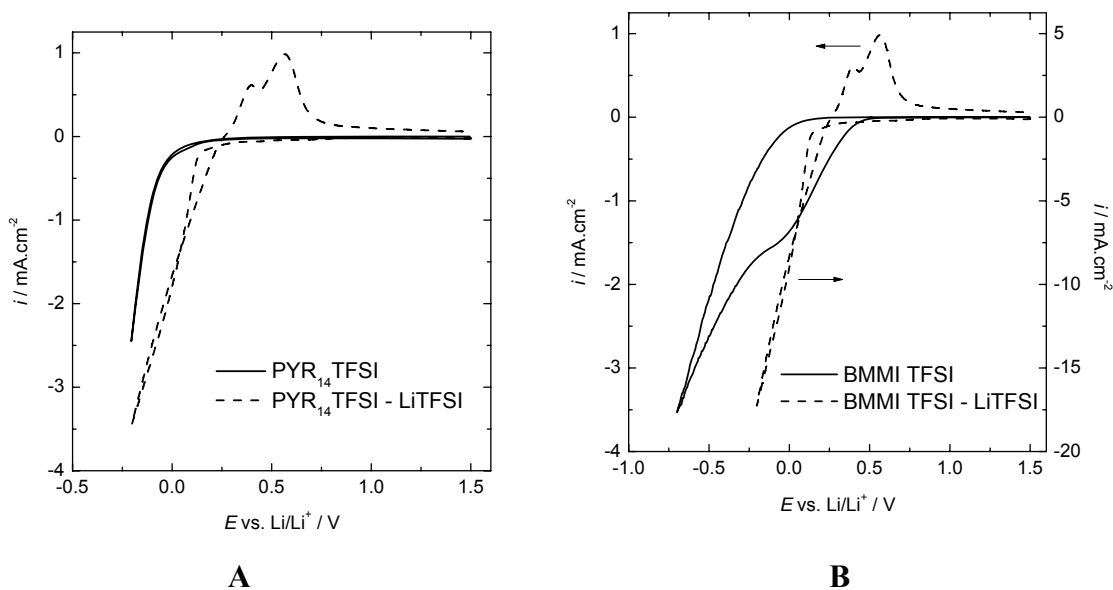
Obr. 3.11 (A) Lineární voltammogramy BMMITFSI (a), BMMITFSI-LiTFSI (b) a BMMITFSI-LiPF₆ (c) na platinové elektrodě při rychlosti polarizace 10 mV s^{-1} . (B) Lineární voltammogramy PYR₁₄TFSI (a), PYR₁₄TFSI-LiTFSI (b) a PYR₁₄TFSI-LiPF₆ (c) na platinové elektrodě při rychlosti polarizace 10 mV s^{-1} .

V přítomnosti lithné soli se elektrochemické chování elektrolytu výrazně mění (obr. 3.13). Lithné ionty se při potenciálu blízkých nule redukují a následně dochází k vylučování kovového lithia na povrchu elektrody. Přítomnost lithné sole umožňuje tento

proces i v méně stálé BMMI TFSI díky vytvoření ochranné vrstvy na povrchu elektrody (obdoba tzv. SEI – solid electrolyte interface na povrchu grafitu – viz kap. 3.4.2).



Obr. 3.12 Cyklické voltamogramy (1. cyklus) čistých iontových kapalin na zlaté elektrodě (10 mV s^{-1} , 25°C).



Obr. 3.13 Cyklické voltamogramy (1. cyklus) čistých iontových kapalin a jejich roztoků LiTFSI na zlaté elektrodě (10 mV s^{-1} , 25°C).

3.3.4 Stabilita hliníkového kolektoru proudu

Li-ion baterie obsahuje kromě aktivních součástí (anodová hmota, katodová hmota, elektrolyt) také součásti pasivní, z nichž nejdůležitější jsou kolektory – sběrače

proudu. Pro záporné elektrody se používá měděná folie, pro kladné elektrody folie hliníková. Hliník je možné použít i s katodovými materiály pracujícími při vysokých potenciálech (LiCoO_2 , LiMnPO_4 apod.) díky tomu, že povrch hliníku je pasivován tenkou vrstvou oxidu hlinitého a dalších látek. Tato vrstva vzniká při potenciálech nad 3 V vs. Li/Li^+ a v ideálním případě chrání folii před další oxidací. V mnoha případech ale hliníkový kolektor podléhá korozi a v elektrolytu se rozpouští, např. v roztoku LiTFSI v organických karbonátech. Příčinou je dobrá rozpustnost vznikajícího Al(TFSI)_3 v elektrolytu.

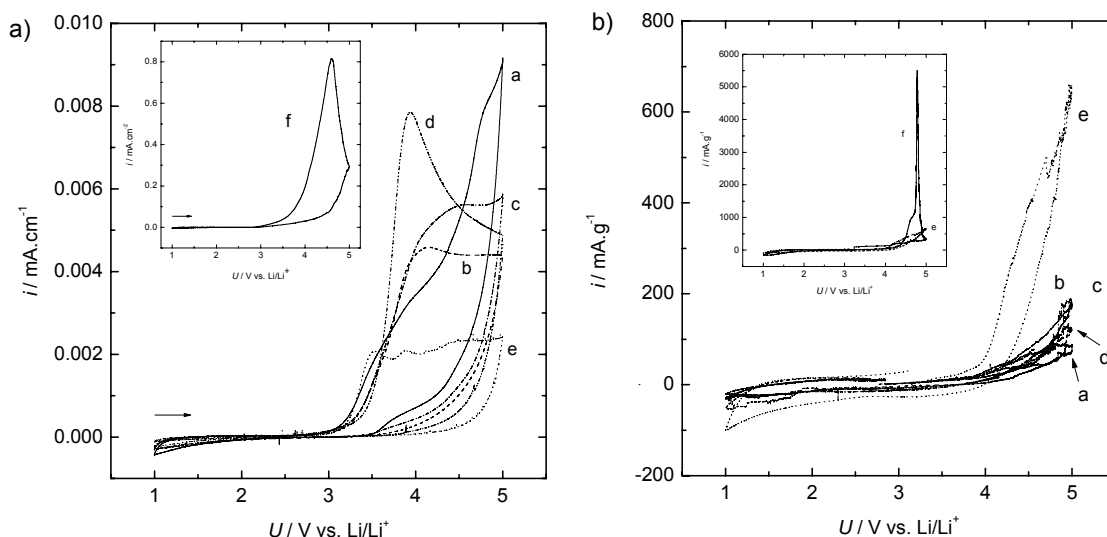
Elektrochemická stabilita hliníkové folie byla proto studována se čtyřmi různými elektrolyty na bázi iontových kapalin. Jako referentní elektrolyty byly zvoleny konvenční elektrolyty s organickými rozpouštědly (LiPF_6 nebo LiTFSI v organických karbonátech). V první fázi bylo studováno chování čisté Al folie během cyklické voltametrie.

Cyklické voltamogramy Al folie v testovaných elektrolytech jsou znázorněny na obr. 3.14 A (voltamogram pro 1M LiTFSI v DEC:EC je vložen do obrázku 3.14 A z důvodu zachování rozlišení ostatních křivek, neboť proud oxidace hliníku byl v tomto případě o 2 řády vyšší než v ostatních případech). Dále byla studována stabilita elektrody bez aktivní hmoty ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), tj. hliníková folie pokrytá směsí vodivostní přísady (saze) a polymeru – pojiva (EPDM) – obr. 3.14 B.

V případě čisté hliníkové folie dochází při potenciálu nad 3,2 V vs. Li/Li^+ k oxidaci hliníku a tvorbě ochranné vrstvy tvořené Al_2O_3 a Al(TFSI)_3 , resp. $\text{Al(PF}_6)_3$, které jsou nerozpustné. Nejnižší korozní proudová hustota byla naměřena pro standardní elektrolyt 1M LiPF_6 v DEC:EC. V případě elektrolytu 1M LiTFSI v DEC:EC je nejvyšší proudová hustota způsobena pravděpodobně vytvářením rozpustných komplexů na bázi Al-TFSI. Hodnoty korozních proudů ostatních elektrolytů byly poměrně malé a vzájemně velmi podobné a nebyl zjištěn žádný reálný rozdíl mezi oběma iontovými kapalinami nebo dvěma testovanými solemi. Tyto výsledky potvrzují dobrou kompatibilitu elektrolytů na bázi iontových kapalin s TFSI⁻ aniontem s Al kolektorem [154] při potenciálech nad 4 V vs. Li/Li^+ , i v případě, že elektrolyt obsahuje sůl LiTFSI.

S cílem zjistit možnou oxidační reakci na povrchu aditiv (pojiva a sazí) byla kompatibilita elektrolytů s ILs studována i na elektrodách bez aktivního materiálu („slepý“ vzorek), tzn. jen s pojivem (EPDM) a saze (CB) nalisovanými na povrch Al kolektoru. Na obr. 3.14 B jsou znázorněny první cykly CV křivek elektrolytů měřených na Al kolektoru s EPDM. Stabilita CB/EPDM v 1M LiTFSI – DEC:EC elektrolytu nemůže být

přímo porovnána se stabilitou ostatních elektrolytů vzhledem k velké korozi hliníku v tomto elektrolytu. Stabilita elektrolytů s iontovými kapalinami na Al/CB/EPDM elektrodou je výrazně vyšší než stabilita elektrolytu 1M LiPF₆ v DEC:EC, zvláště při zvýšené teplotě (60 °C) a nad potenciálem 4 V vs. Li/Li⁺.



Obr. 3.14 Cyklické voltamogramy (1. cyklus) testovaných elektrolytů (10 mV s⁻¹, 25°C) na Al folii (A) a na Al folii se saze a EPDM (B). (a) PYR₁₄TFSI-LiTFSI, (b) PYR₁₄TFSI-LiPF₆, (c) BMMITFSI-LiTFSI, (d) BMMITFSI-LiPF₆, (e) 1M LiPF₆ v DEC:EC, (f) 1M LiTFSI v DEC:EC.

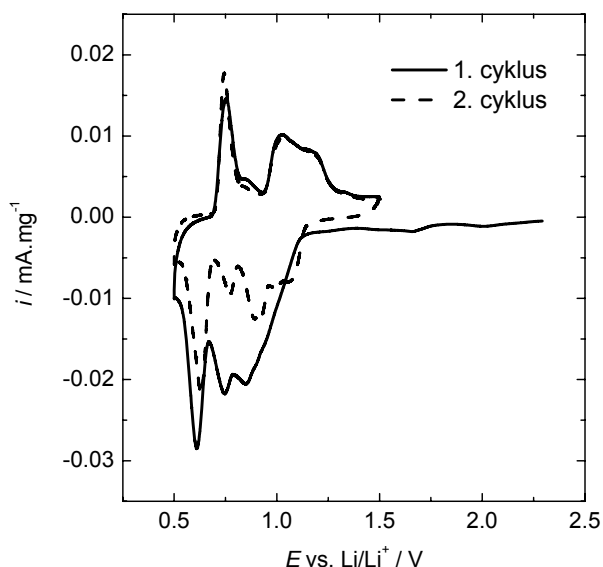
3.3.5 Cyklická voltametrie iontových kapalin na grafitu

Grafit patří stále mezi nejvíce používané materiály pro zápornou elektrodu lithno-iontové baterie díky svému velmi nízkému operačnímu napětí a vysoké kapacitě. Vzhledem k tomu, že k akumulaci energie (interkalaci lithných iontů do struktury grafitu) dochází při velmi nízkém potenciálu, je nutné používat takový elektrolyt, který je při těchto potenciálech dostatečně stabilní.

Iontové kapaliny na bázi imidazolia nejsou elektrochemicky dostatečně stabilní, aby mohly být použity v čisté formě v kombinaci s grafitovou elektrodou. Dialkylimidazoliové ILs podléhají ireverzibilní redukci přibližně při 1 V vs. Li/Li⁺, proto byl výzkum zaměřen na trialkylimidazoliové a pyrrolidiniové ILs.

Elektrochemické chování elektrolytů bylo studováno na kompozitní elektrodě obsahující aktivní materiál (grafit), vodivostní přísadu (saze – CB) a pojivo (PVDF). Trialkylimidazoliová IL (BMMI TFSI) podléhá řadě elektrochemických reakcí v oblasti potenciálů od 1 do 0,5 V vs. Li/Li⁺. Jde o procesy jak elektrochemické redukce, tak

procesy interkalace kationtu BMMI^+ do grafitové struktury. Tyto procesy jsou částečně reverzibilní (obr. 3.15).



Obr. 3.15 Cyklický voltamogram BMMITFSI na grafitové kompozitní elektrodě (rychlost polarizace $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, 55°C).

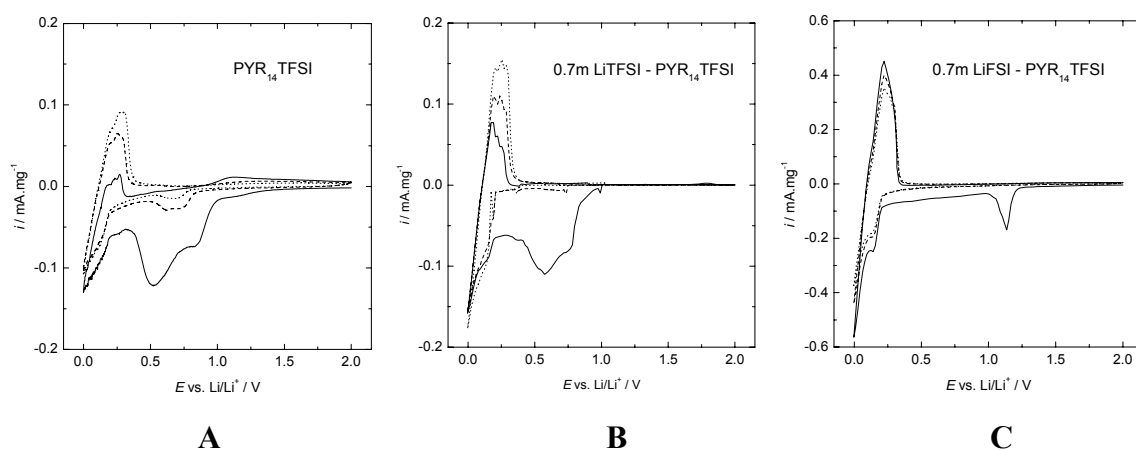
Elektrochemická stabilita iontových kapalin je výrazně vyšší i v případě grafitové kompozitní elektrody. Na obr. 3.16 jsou znázorněny první tři voltametrické cykly na elektrodě s grafitem KS6L pro tři různé elektrolyty: čistá $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, $\underline{m} = 0,7$ LiTFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a $\underline{m} = 0,7$ LiFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. Cyklické voltamogramy byly měřeny při 55°C a rychlosti polarizace $0,1 \text{ mV s}^{-1}$.

Na obr. 3.16 A je dobře zřetelný široký katodický pík v rozmezí potenciálů od $0,9 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$, který odpovídá interkalaci kationtu PYR_{14}^+ do struktury grafitu, která je částečně reverzibilní vzhledem k anodickému píku při $1,2 \text{ V}$. Během prvního cyklu byl také pozorován malý pík provázející Li^+ interkalační proces z lithiové pomocné elektrody do grafitu (při $0,25 \text{ V vs. Li/Li}^+$). V následujících cyklech se interkalační i deinterkalační pík Li^+ zvyšoval se snižujícím se deinterkalačním a interkalačním píkem PYR_{14}^+ . Během cyklování se pravděpodobně vytváří ternární interkalační sloučenina $\text{Li}_x(\text{PYR}_{14})_y\text{C}_z$ s měnícím se složením [155].

Na voltametrických křivkách elektrolytu $\text{LiTFSI-PYR}_{14}\text{TFSI}$ je patrný stejný pík interkalace organického kationtu jako v případě čisté $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, obr. 3.16 B, ale

k interkalaci Li^+ iontu dochází ve značně vyšší míře vzhledem k vyšší koncentraci lithné soli v elektrolytu.

Chování elektrolytu $\text{LiFSI-PYR}_{14}\text{TFSI}$ na elektrodě s grafitem, obr. 3.16 C, bylo odlišné od předchozích. Ireverzibilní redukce bis(fluorosulfonyl)imidového aniontu probíhá v oblasti potenciálů od 1,3 do 0,25 V vs. Li/Li^+ , následovaná reverzibilní interkalací Li^+ do grafitu. Reverzibilní chování je způsobeno elektrochemickou redukcí FSI^- aniontu během prvního cyklu, při které se vytváří ochranný film (tzv. SEI vrstva) na grafitové elektrodě. Ve druhém a dalších cyklech se již tato vlna redukce neobjevuje, proces formování ochranného filmu lze tedy považovat za ukončený během prvního cyklu.



Obr. 3.16 První tři cyklické voltamogramy elektrody s grafitem KS6L v různých elektrolytech: (A) čistá $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, (B) $\underline{m} = 0,7$ LiTFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a (C) $\underline{m} = 0,7$ LiFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$.

3.4 Galvanostatická měření aktivních materiálů pomocí Li-poločlánků

3.4.1 Křemičitan železnato-lithný

Galvanostatická měření byla prováděna ve dvouelektrodevém uspořádání s lithiovou folií jako pomocnou a referentní elektrodou. Poločlánky byly nabíjeny konstantním proudem od rovnovážného napětí (OCP) do 3,9 V a následně vybíjeny do napětí 2 V vs. Li/Li^+ . Proud nabíjení a vybíjení byl až na znaménko shodný a odpovídal rychlosti nabíjení $C/10$ a $C/2$ (v ideálním případě dojde k nabití, resp. k vybití poločlánku za 10, resp. 2 hodiny). Graf na obr. 3.17 ukazuje křivky nabíjení a vybíjení během prvních tří cyklů katodového materiálu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ v testovaných elektrolytech. U všech

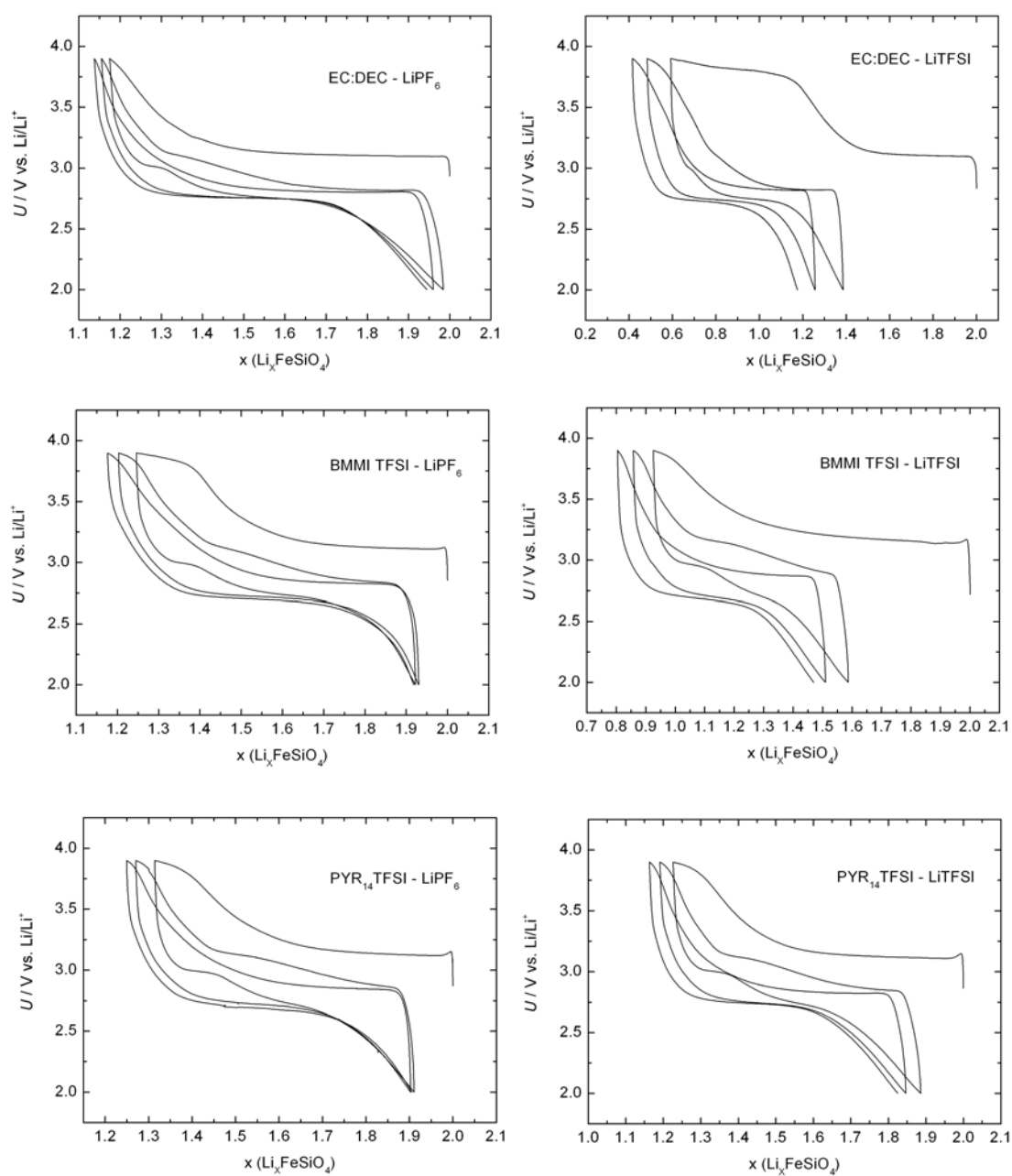
testovaných elektrolytů se objevilo plato mezi 2,8 až 3,1 V v důsledku strukturálních změn – deinterkalace lithného kationtu ze struktury $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [156].

Složení elektrolytu významně ovlivňuje rozdíl kapacit mezi oxidačním a redukčním procesem v prvním cyklu (tzv. ireverzibilní kapacitu) i reverzibilní kapacitu v dalších cyklech nabíjení a vybíjení. Extrémní výsledky byly zjištěny u elektrolytů s organickými rozpouštědly: nejlepší elektrochemické chování vykazoval elektrolyt LiPF_6 -DEC:EC (dosažená reverzibilní kapacita 130 mAh g^{-1}) a nejhorší výsledek z hlediska kapacity byl zjištěn u LiTFSI v DEC:EC, kde velká kapacitní ztráta během prvního cyklu odpovídá korozi hliníku.

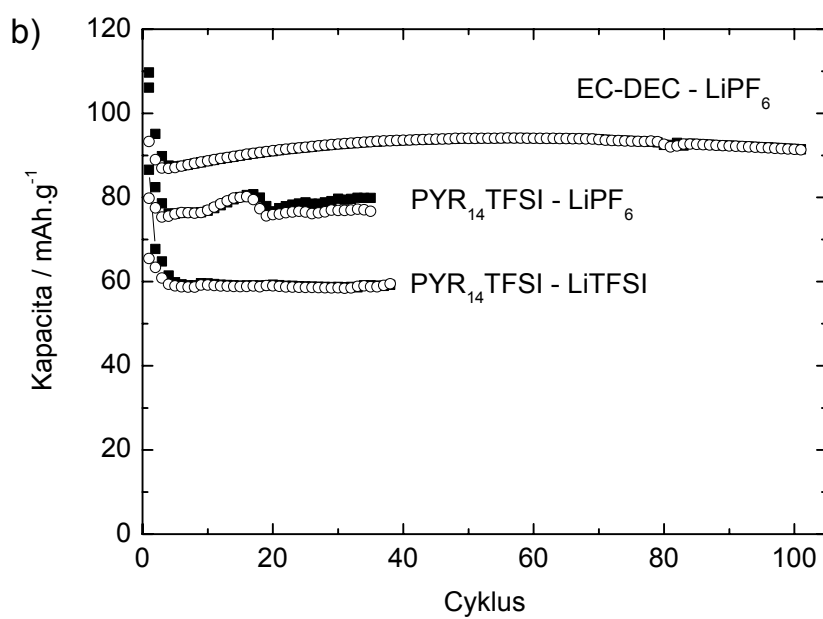
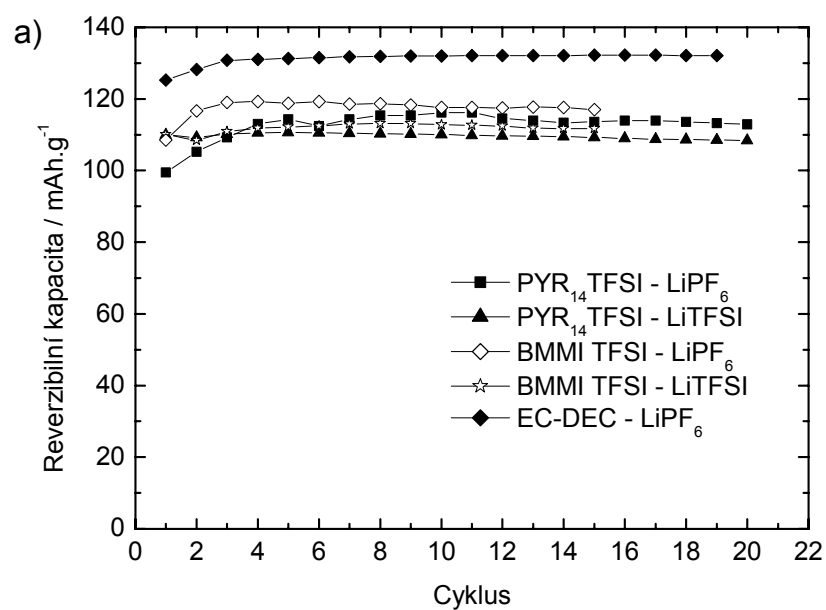
U elektrolytů s iontovými kapalinami lze pozorovat tři hlavní trendy:

1. LiTFSI i LiPF_6 lze úspěšně použít v kombinaci s iontovými kapalinami.
2. Reverzibilní kapacita u těchto elektrolytů je nižší než u elektrolytu s 1M LiPF_6 v DEC:EC a je pravděpodobně způsobená vyšší viskozitou iontových kapalin neumožňující rovnoměrnou distribuci elektrolytu v pórech elektrodového kompozitu.
3. Ireverzibilní kapacita je vyšší než u elektrolytu 1M LiPF_6 v DEC:EC.

Při rychlosti nabíjení a vybíjení C/10 byla dosažena u elektrolytů s iontovými kapalinami reverzibilní kapacita od 110 do 120 mAh g^{-1} , což je hodnota blízká kapacitě získané u standardního organického elektrolytu (viz obr. 3.18). Ve všech testovaných elektrolytech se katodový materiál chová obdobně a jeho kapacita se během dalších cyklů nemění. Zvýšení rychlosti nabíjení a vybíjení na C/2 dojde ke snížení kapacity jak v organickém elektrolytu (1M LiPF_6 v DEC : EC), tak v elektrolytech s IL. Tento jev je obvyklý a je způsoben kinetickými faktory, především nižší pohyblivostí Li^+ iontu v elektrolytu s IL. Přesto lze považovat dosažené výsledky za velmi dobré a perspektivní.



Obr. 3.17 Galvanostatiká měření testovaných elektrolytů na katodovém materiálu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.



Obr. 3.18 Závislost měrné kapacity $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ během nabíjecích a vybíjecích cyklů při rychlosti nabíjení odpovídající (a) $C/10$, (b) $C/2$.

3.4.2 Grafit

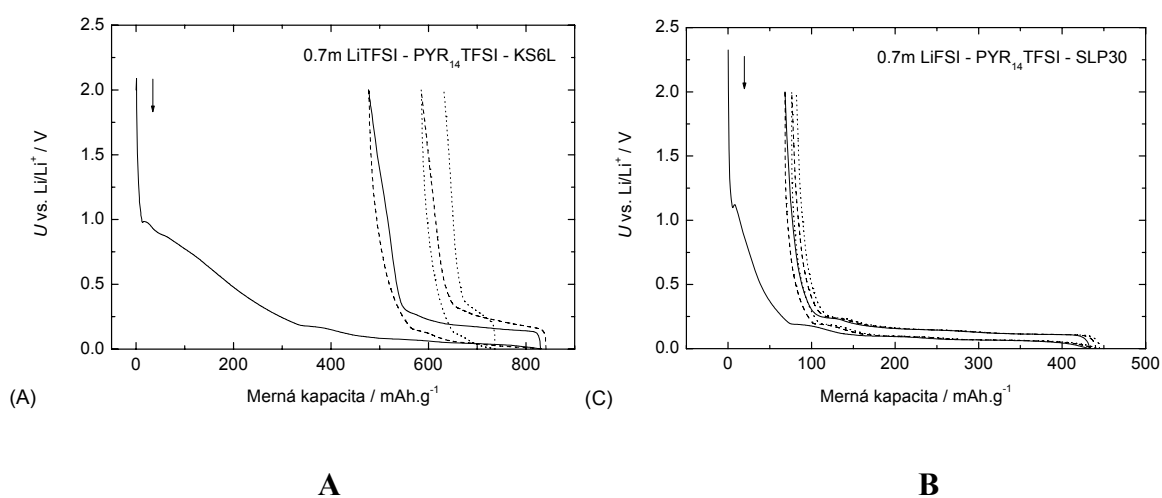
Galvanostatická měření grafitových kompozitních elektrod byla prováděna při 55 °C s proudovou hustotou odpovídající rychlosti C/10. Na obr. 3.19 A jsou první tři cykly vybíjení a nabíjení cely Li / LiTFSI-PYR₁₄TFSI / KS6L. Během prvního cyklu se objevuje velká ireverzibilní kapacita při napětí 1 až 0,25 V vs. Li/Li⁺, která odpovídá redukční vlně z obr. 3.16 A, B – interkalaci kationtu PYR₁₄⁺. V tomto galvanostatickém měření lze také pozorovat plato charakteristické pro interkalaci Li⁺ iontu do grafitu. Vybíjecí kapacita Li⁺ deinterkalace v prvním cyklu byla relativně vysoká (353 mAh g⁻¹), která ale v druhém a následujících cyklech rychle klesala. Nábojová účinnost (coulombic efficiency) během prvních tří cyklů byla 42,5, 70,3 a 69,5 %. Tyto výsledky ukazují na nestálé elektrochemické prostředí pro interkalaci lithia do grafitu v případě použití elektrolytu LiTFSI-PYR₁₄TFSI.

Rozdílné chování dvou použitých druhů grafitů (KS6L a SPL30) je ilustrováno na obr. 3.19 B, C. Jak je patrné přítomnost sole LiFSI v elektrolytu výrazně ovlivňuje elektrochemické chování grafitu. Počátek tvorby SEI vrstvy během prvního cyklu je při stejném potenciálu jako při měření cyklické voltametrie tohoto elektrolytu (obr. 3.16 C). Po redukci FSI⁻ aniontu a vytvoření SEI vrstvy se napětí cely sníží na hodnoty odpovídající interkalaci Li⁺ do grafitu.

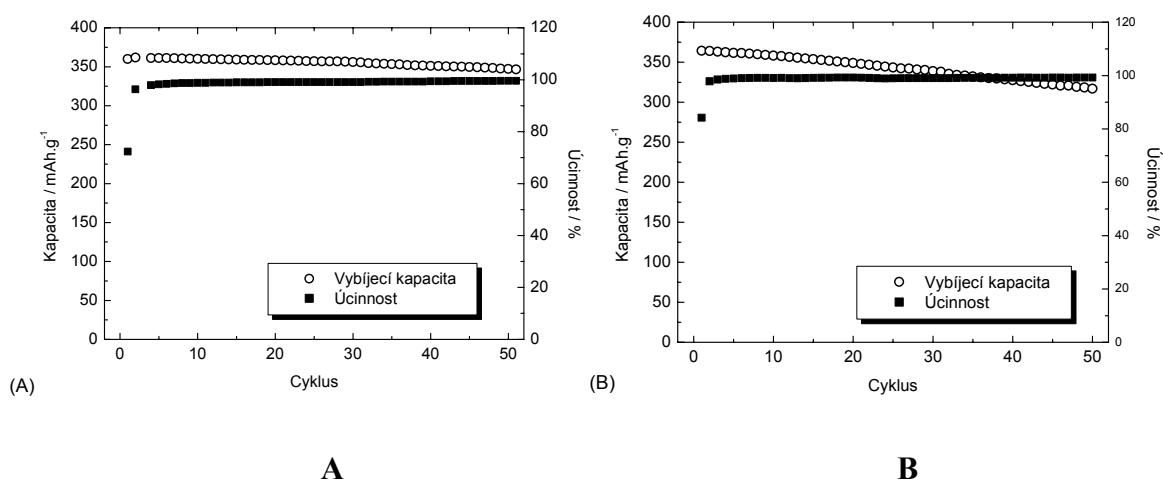
Podle tvaru nabíjecí a vybíjecí křivky proces interkalace a deinterkalace probíhá přes několik stádií Li_xC₆, kdy *x* nabývá hodnot postupně od 0 do 1. Stabilita LiFSI-PYR₁₄TFSI elektrolytu byla srovnávána se standardním elektrolytem na bázi karbonátu. SEI vrstva vytvořená během prvního cyklu je stabilní, elektronově izolační a dobře propustná pro Li⁺ ionty.

Jak je vidět u grafitu KS6L s větším povrchem je nábojová účinnost v prvním cyklu nabíjení-vybíjení nižší než u grafitu SPL30, což indikuje vyšší spotřebu činidla na vytvoření SEI vrstvy (FSI⁻ aniontu). V obou případech byla dosažena efektivita 99,5 – 99,8 % za poměrně krátkou dobu.

KS6L grafit vykazuje dobrou stabilitu během cyklování v $\underline{m} = 0,7$ LiFSI-PYR₁₄TFSI elektrolytu (dosažená kapacita byla 350 – 360 mAh g⁻¹), zatímco u SPL30 grafitu je vidět nepatrné klesání kapacity z 364 na 317 mAh g⁻¹ během 50 cyklů, obr. 3.20.



Obr. 3.19 Galvanostatiká měření: (A) $\text{Li/LiTFSI-PYR}_{14}\text{TFSI}$ / grafit KS6L, (B) $\text{Li/LiTFSI-PYR}_{14}\text{TFSI}$ / grafit SLP30.



Obr. 3.20 Cyklování grafitu KS6L (A) a SLP30 (B) v elektrolytu $\underline{m} = 0,7$ LiTFSI v $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ elektrolytu.

4 ZÁVĚR

Byly připraveny nové elektrolyty na bázi iontových kapalin pro elektrochemické akumulátory elektrické energie – sekundární lithno-iontové baterie a pro solid-state elektrochemické sensory plynů. Složení těchto elektrolytů bylo optimalizováno tak, aby jejich dlouhodobé elektrochemické a mechanické vlastnosti umožnily použití v moderních elektrochemických aplikacích.

Byly připraveny iontové kapaliny na bázi imidazolia s kationtem 2,3-dimethyl-1-butyylimidazolia, 1-butyl-3-methylimidazolia a 1-ethyl-3-methylimidazolia a pyrrolidinia (N-methyl-N-butylpyrrolidinium). Jako anionty byly použity hexafluorofosforečnan, tetrafluoroboritan nebo bis(trifluoromethansulfonyl)imid. Rozpuštěním lithné soli (LiTFSI, LiFSI nebo LiPF_6) byly připraveny kapalné elektrolyty pro lithno-iontové baterie.

Tyto elektrolyty byly následně charakterizovány z elektrochemického i materiálového hlediska a jejich složení bylo upraveno tak, aby bylo dosaženo dostatečné iontové vodivosti ($3 - 6 \text{ mS cm}^{-1}$ při $55 - 60^\circ\text{C}$), vysoké elektrochemické stability (dostupné potenciálové okno více než 5 V), vysoké tepelné stability (stále do $250 - 450^\circ\text{C}$), elektrochemické kompatibility s hliníkovým proudovým kolektorem a dalšími pasivními součástmi lithno-iontové baterie. Nejvhodnější elektrolyty byly následně testovány v experimentálních elektrochemických celách s materiálem pro záporné (grafit) i kladné ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) elektrody lithno-iontové baterie.

Měření ukázala, že připravené elektrolyty splňují výše uvedené požadavky a oba materiály (grafit i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) jsou s těmito elektrolyty kompatibilní a je možné je společně použít při vývoji a konstrukci nové lithno-iontové baterie s výrazně vyšší bezpečností a nižším rizikem používání.

V oblasti vývoje solid-state ampérometrického sensoru pro NO_2 se výzkum zaměřil na vývoj nového pevného elektrolytu. Tento elektrolyt je vyvíjen jako systém iontové kapaliny ukotvené ve struktuře polymeru, kdy iontová kapalina spojuje vlastnosti rozpouštědla a rozpuštěné soli. Elektrolyt tudíž neobsahuje žádnou těkavou organickou složku a je dlouhodobě chemicky i elektrochemicky stálý.

Byla připravena řada elektrolytů s polymery a makromonomery na bázi methakrylátů s výše uvedenými iontovými kapalinami. Bylo optimalizováno jejich složení, především poměr polymer / iontová kapalina. Elektrolyty byly úspěšně otestovány v solid-state sensoru pro NO_2 se zlatou sítčkou jako indikační elektrodou.

Výzkum těchto elektrolytů zahrnoval jak stanovení základních elektrochemických parametrů, tak studium vlastností sensoru s těmito elektrolyty za různých podmínek. Byl studován vliv vlhkosti atmosféry, geometrické plochy a perimetru zlaté síťkové pracovní elektrody i interferentů na odezvu a citlivost sensoru.

Je zřejmé, že elektrolyty s iontovými kapalinami jsou v současnosti důležité především pro elektrochemické zdroje proudu. Výsledky studia vlastností těchto elektrolytů získaných při vývoji nových typů baterií však mohou být využity i v dalších elektrochemických systémech. Představují vhodnou alternativu elektrolytů jiných typů a jejich využitelnost v ampérometrických solid-state senzorech plyných látek byla v této práci zřetelně demonstrována.

Cíle stanovené disertační práce byly splněny.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. MacFarlane D. R., Seddon K. R.: *Aust. J. Chem.* 60, 3 (2007).
2. Hanusek J.: *Chem. Listy* 99, 263 (2005).
3. Deetlefs M., Seddon K. R., Shara M.: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8, 642 (2006).
4. Fuller J., Breda A. C., Carlin R. T.: *J. Electroanal. Chem.* 459, 29 (1998).
5. Sun J., Jordan L. R., Forsyth M., MacFarlane D. R.: *Electrochim. Acta* 46, 1703 (2001).
6. Calloway N. O.: *Chem. Rev.* 17, 327 (1935).
7. Walden P.: *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1800 (1914).
8. Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A., Hussey C. L.: *Inorg. Chem.* 21, 1263 (1982).
9. Hussey C. L., Scheffler T. B., Wilkes J. S., Fannin A.A. Jr.: *J. Electrochem. Soc.* 133, 1389 (1986).
10. Xu X. H., Hussey C. L.: *J. Electrochem. Soc.* 139, 1295 (1992).
11. Wilkes J. S., Zaworotko M. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
12. Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M.: *Inorg. Chem.* 35, 1168 (1996).
13. Černá I., Klusoň P., Drobek M., Cajthaml T., Bartek L.: *Chem. Listy* 101, 994 (2007).
14. Forsyth S. A., Pringle J. M., MacFarlane D. R.: *Aust. J. Chem.* 57, 113 (2004).
15. Fericola A., Scrosati B., Ohno H.: *Ionics* 13, 95 (2006).
16. Igarashi I., *Automotive: On-board Sensors*, in *Sensors. A Comprehensive Survey*, eds. Göpel W., Hesse J. and Zemel J. N., VCH, Weinheim Vol. 1 (1989).
17. Docquier N., Candel S.: *Prog. Energ. Combust.* 28, 107 (2002).
18. Ramamoorthy R., Dutta P. K., Akbar S. A.: *J. Mater. Sci.*, 38, 4271 (2003).
19. Janata J., Josowicz M., DeVane D.M.: *Analytical Chemistry* 66, 207R (1994).
20. Pasierb P., Rekas M.: *J. Solid State Electrochem.* 13, 3 (2009).
21. Xu C. A., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N.: *Talanta* 38, 1169 (1991).
22. Matsushima S., Ikeda D., Kobayashi K., Okada G.: *Chem. Lett.* 2, 323 (1992).
23. Gurlo A., Barsan N., Ivanovskaya M., Weimar U., Göpel W.: *Sensors and Actuators B* 47, 92 (1998).

24. Bay H. W., Blurton K. F., Sedlak J. M., Valentine A. M.: *Analytical Chemistry* 46, 1837 (1974).
25. Chang S. C., Stetter J. R., Cha C.S.: *Talanta* 40, 461 (1993).
26. Stetter J. R., Li J.: *Chem. Rev.* 108, 352 (2008).
27. Alber K. S., Cox J. A., Kulesza P. j.: *Electroanalysis* 9, 97 (1997).
28. Miura N., Kato H., Ozawa Y., Yamazoe N., Seiyama T.: *Chemistry Letters* 11, 1905 (1984).
29. Suzuki S., Nagashima K.: *Anal. Chim. Acta* 144, 261 (1982).
30. Alberti G., Cherubini F., Palombari R.: *Sens. Actuators B* 24–25, 270 (1995).
31. Opekar F., Štulík K.: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 32, 253 (2002).
32. Fenton D.E., Parker J.M., Wright P.V.: *Polymer* 14, 589 (1973).
33. Armand M. B.: *Adv. Mater.* 2, 278 (1990).
34. Armand M.B.: *Solid State Ionics* 9-10, 745 (1983).
35. Opekar F., Štulík K.: *Anal.Chim. Acta* 385, 151 (1999).
36. Bontempelli G., Comissio N., Toniolo R., Schiavon G.: *Electroanalysis* 9, 433 (1997).
37. Hodgson A.W.J., Jacquinet P., Jordan L.R., Hauser P.C.: *Electroanalysis* 11, 782 (1999).
38. Adhikari B., Majumdar S.: *Prog. Polym. Sci.* 29, 699 (2004).
39. Zawodzinski T.A., Springer T.E., Uribe F., Gottesfeld S.: *Solid State Ionics* 60, 199 (1993).
40. Opekar F.: *Electroanalysis* 4, 133 (1992).
41. Samec Z., Opekar F., Crijns G.J.E.F.: *Electroanalysis* 7, 1054 (1995).
42. Yasuda A., Doi K., Yamaga N., Fujioka T., Kusanagi S.: *J. Electrochem. Soc.* 139, 3224 (1992).
43. Schiavon G., Zotti G., Toniolo R., Bontempelli G.: *Electroanalysis* 3, 527 (1991).
44. Langmaier J., Opekar F., Samec Z.: *Sens. Actuators B* 41, 1 (1997).
45. Tieman S.R., Heineman W.R., Johnson J., Sequin R.: *Sensors&Actuators B* 8, 199 (1992).
46. Nagashima K., Meguro K., Hobo T.: *Fresenius' J.Anal. Chem.* 336, 571 (1990).
47. Hrnčířová P., Opekar F., Štulík K.: *Sens. Actuators B* 69, 199 (2000).
48. Fort A., Lotti C., Mugnaini M., Palombari R., Rocchi S., Vignoli V.: *Microelectron. J.* 40, 1308 (2009).

49. Reiter J., Krejza O., Sedlaříková M.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 249 (2009).
50. Mikuška P., Veřeža Z., Janík J.: *Chem. Listy* 84, 1249 (1990).
51. Buzzeo M.C., Hardacre Ch., Compton R.G.: *Anal. Chem.* 76, 4583 (2004).
52. Buzzeo M.C., Klymenko O.V., Wadhawan J.D., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G.: *J. Phys. Chem. A* 107, 8872 (2003).
53. AlNashef I.M., Leonard M.L., Matthews M.A., Weidner J.W.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4475 (2002).
54. Wang R., Okajima T., Kitamura F., Ohsaka T.: *Electroanalysis* 16, 66 (2004).
55. Giovanelli D., Buzzeo M.C., Lawrence N.S., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G.: *Talanta* 62, 904 (2004).
56. Buzzeo M.C., Klymenko O.V., Wadhawan J.D., Hardacre C., Seddon K.R., Compton R.G.: *J. Phys. Chem. B* 108, 3947 (2004).
57. Wei D., Ivaska A.: *Analytica Chimica Acta* 607, 126 (2008).
58. Liang Ch., Yuan Ch.-Y., Warmack R.J., Barnes C.E., Dai S.: *Anal. Chem.* 74, 2172 (2002).
59. Mikuška P., Veřeža Z., Janík J.: *Chem. Listy* 84, 1249 (1990).
60. Feltl L., Smolková E., *Analýza látek v plynném stavu*; SNTL: Praha, 1991.
61. Christensen W.H., Sinha D.N., Agnew S.F.: *Sensors and Actuators B* 10, 149 (1993).
62. Sedlak J.M., Blurton K.F.: *Talanta* 23, 811 (1976).
63. Sedlak J.M., Blurton K.F.: *J. Electrochem. Soc.* 123, 1476 (1976).
64. Do J.S., Shieh R.Y.: *Sensors and Actuators B* 37, 19 (1996).
65. Chang S.C., Stetter J.R.: *Electroanalysis* 2, 359 (1990).
66. Ho. K.-C., Hung W.-T.: *Sensors and Actuators B* 79, 11 (2001).
67. Jacquinet P., Hodgson A.W.E., Hauser P.C.: *Anal.Chim.Acta* 443, 53 (2001).
68. Miura N., Ono M., Shimano K., Yamazoe N.: *Sensors and Actuators B* 49, 101 (1998).
69. Alberti G., Cherubini F., Palombari R.: *Sensors and Actuators B* 37, 131 (1996).
70. Do J.-S., Chang W.-B.: *Sensors and Actuators B* 72, 101 (2001).
71. Li J., Lu Y., Ye Q., Delzeit L., Meyyappan M.: *Electrochem. Solid State Lett.* 8, H100 (2005).
72. Hoherčáková Z., Opekar F.: *Sensors and Actuators B* 97, 379 (2004).
73. Rao N., Van der Bleek C.M., Schoonman J.: *Solid State Ionics* 52, 339 (1992).

74. Yao S., Shimizu Y., Miura N., Yamazoe N.: *Chemistry Letters* 4, 587 (1992).
75. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R.: *Sensors* 10, 549 (2010).
76. Koshizaki N., Yasumoto K., Suga K.: *Sensors and Actuators B* 9, 17 (1992).
77. Li D., Jiang Y., Wu Z., Chen X., Li Y.: *Sensors and Actuators B* 66, 125 (2000).
78. Jouve C., Jullien D., Remaki B.: *Sens. Actuators B* 28, 75 (1995).
79. Xie D., Jiang Y., Pan W., Li D., Wu Z., Li Y.: *Sensors and Actuators B* 81, 158 (2002).
80. Rella R., Siciliano P., Quaranta F., Primo T., Valli L., Schenetti L., Mucci A., Iarossi D.: *Sensors and Actuators B* 68, 203 (2000).
81. Dogo S., Germain J.P., Maleysson C., Pauly A.: *Thin Solid Films* 219, 251 (1992).
82. Roisin P., Wright J.D., Nolte R.J.M., Sielcken O.E., Thorpe S.C.: *J. Mater. Chem.* 2, 131 (1992).
83. van Schalkwijk, W. A., Scrosati, B., Eds. *Advances in Lithium-ion batteries*; Springer: New York (USA), 2002.
84. Whittingham M.S.: *Science* 192, 1126 (1976).
85. Xu K.: *Chem. Reviews* 104, 4303 (2004).
86. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B.: *Mat. Res.Bull.* 15, 783 (1980).
87. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B.: *Mat. Res Bull.* 18, 461, (1983).
88. Lazari M., Scrosati B.: *J. Electrochem. Soc.* 127, 773 (1980).
89. Ravdel B., Abraham K.M., Gitzendanner R., DiCarlo J., Luch B., Campion C.: *J. Power Sources* 119, 805 (2003).
90. Yang H., Zhuang G.V., Ross P.N.: *J. Power Sources* 161, 573 (2006).
91. Song J.Y., Wang Y.Y., Wan C.C.: *J. Power Sources* 183 (1999).
92. Schweiger H.G., Multerer M., Wietelmann U., Panitz J.C., Burgemeister T., Gores H.J.: *J. Electrochem. Soc.* 152, A622 (2005).
93. Santner H.J., Möller K.-C., Ivančo J., Ramsey M.G., Netzer F.P., Yamaguchi S., Besenhard J.O., Winter M.: *Journal of Power Sources* 119, 368 (2003).
94. Blomgren G.E.: *J. Power Sources* 81-82, 112 (1999).
95. Wetter J., Novák P.: *J. Power Sources* 119-121, 338 (2003).

96. Xu K., Zhang S., Jow T.R., Xu W., Angell C.A.: *Electrochem. Solid-State Lett.* 5, A26 (2002).
97. Appetecchi G.B., Zane D., Scrosati B.: *J. Electrochem. Soc.* 151, A1369 (2004).
98. Rossi N.A.A., Zhang Z., Schneider Y., Morcom K., Lyons L.J., Wang Q., Amine K., West R.: *Chem. Mater.* 18, 1289 (2006).
99. Hoodgers G., Hoodgers H.: *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, Boca Raton 2003, kap. 2 a 4.
100. Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S.: *J. Electrochem. Soc.* 138, 2334 (1991).
101. Pistoia G., Ed. *Lithium Batteries - New Materials, Developments and Perspectives*; Elsevier Science: Amsterdam, 1994.
102. Reiter J., Michálek J., Vondrák J., Chmelíková D., Přádný M., Mička Z.: *J. Power Sources* 158, 509 (2006).
103. Ohno H., Ed. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; John Wiley and Sons: New Jersey, 2005.
104. Koch V.R., Dominey L.A., Nanjundiah C., Ondrechen M.J.: *J. Electrochem. Soc.* 143, 798 (1996).
105. Fung Y.S., Zhou R.Q.: *J. Power Sources* 81, 891 (1999).
106. Seki S., Ohno Y., Kobayashi Y. a kol.: *Journal of The Electrochemical Society* 154, 173 (2007).
107. Sakaebe H., Matsumoto H.: *Electrochemistry Communications* 5, 594 (2003).
108. Garcia B., Lavallée S., Perron G., Michot Ch., Armand M.: *Electrochimica Acta* 49, 4583 (2004).
109. Holzapfel M., Jost C., Prodi-Schwab A., Krumeich F., Wursig A., Buqa H., Novak P.: *Carbon* 43, 1488 (2005).
110. Hayashi K., Nemoto Y., Akuto K., Sakurai Y.: *Journal of Power Sources* 146, 689 (2005).
111. Matsumoto H., Miyazaki Y.: *Chem. Lett.*, 922, (2000).
112. MacFarlane D.R., Meakin P., Sun J., Amini N., Forsyth M.: *J. Phys. Chem. B* 103, 4164 (1999).
113. Howlett P.C., MacFarlane D.R., Hollenkamp A.F.: *Electrochem. Solid State Lett.* 7, A97 (2004).

114. Nakagawa H., Fujino Y., Kozono S., Katayama Y., Nukuda T., Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K.: *J. Power Sources* 174, 1021 (2007).
115. Zheng H.H., Zhang H.C., Fu Y.B., Abe T., Ogumi Z.: *J. Phys. Chem. B* 109, 13676 (2005).
116. Lewandowski A.P., Hollenkamp A.F., Donne S.W., Best A.S.: *J. Power Sources* 195, 2029 (2010).
117. Nádherná M., Dominko R., Hanzel D., Reiter J., Gabersček M.: *J. Electrochem. Soc.* 156, A619 (2009).
118. Bazito F.F.C., Kawano Y., Torresi R.M.: *Electrochim. Acta* 52, 6427 (2007).
119. Sutto T.E.: *J. Electrochem. Soc.* 154, P130 (2007).
120. Nádherná M., Dominko R., Gabersček M., Reiter J., 216th Meeting of the Electrochemical Society, Wien, Austria, October 4 – 9, 2009, abstract 519.
121. Katayama Y., Yukumoto M., Miura T.: *Electrochem. Solid–State Lett.* 5, A96 (2003).
122. Sato T., Maruo T., Marukane S., Takagi K.: *J. Power Sources* 138, 253 (2004).
123. Sano H., Sakaebe H., Matsumoto H.: 216th Meeting of the Electrochemical Society, Wien, Austria, October 4 – 9, 2009, abstract 664.
124. Beran M., Příhoda J.: *Z.Anorg, Allg.Chem.* 631, 55 (2005).
125. Beran M., Příhoda J., Žák Z., Černík M.: *Polyhedron* 25, 1292 (2006).
126. Reiter J., Vondrák J., Michálek J., Mička Z.: *Electrochim. Acta* 52, 1398 (2006).
127. Lewandowski A., Swiderska A.: *Solid State Ionics* 169, 21 (2004).
128. Monteiro M. J., Bazito F. F. C., Siqueira L. J. A., Ribeiro M. C. C., Torresi R. M.: *J. Phys. Chem. B* 112, 2102 (2008).
129. Hoherčáková Z.: Mgr. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, 2002.
130. Hrnčířová P.: Ph.D. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze, 2002.
131. Hrnčířová Z., Opekar F.: *Sensors and Actuators B* 81, 329 (2002).
132. Dominko R., Conte D. E., Hanzel D., Gaberscek M., J. Jamnik: *J. Power Sources* 178, 842 (2008).
133. Vondrák J., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B., Novák V., Reiter J.: *Electrochim. Acta* 48, 1001 (2003).
134. Reiter J.: Ph.D. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze, 2006.
135. Reiter J., Vondrák J., Mička Z.: *Solid State Ionics* 177, 3501 (2007).

136. Lee J.T., Wu M.S., Wang F.M., Liao H.W., Li C.C., Chang S.M., Yang C.R.: *Electrochem. Solid State Lett.* 10, 97 (2007).
137. Kim H.S., Shin J.H., Moon S.I., Yun M.S.: *J. Power Sources* 119, 482 (2003).
138. Gerbaldi C., Nair J.R., Meligrana G., Bongiovanni R., Bodoardo S., Penazzi N.: *Electrochim. Acta* 55 1460 (2010).
139. Barisci J.N., Wallace G.G., MacFarlane D.R., Baughman R.H.: *Electrochem. Commun.* 6, 22 (2004).
140. Liao Y.H., Rao M.M., Li W.S., Tan C.L., Yi J., Chen L.: *Electrochim. Acta* 54, 6396 (2009).
141. Grillone A.M., Panero S., Retamal B.A., Scrosati B.: *J. Electrochem. Soc.* 146, 27 (1999).
142. Štulík K., Amatore C., Holub K., Mareček V., Kutner W.: *Pure Appl. Chem.* 72, 1483 (2000).
143. Bergman I.: *J. Electroanal. Chem.* 157, 59 (1983).
144. Opekar F., Langmaier J., Samec Z.: *J. Electroanal. Chem.* 379, 301 (1994).
145. Hoare J.P.: *J. Electrochem. Soc.* 109, 858 (1962).
146. Nagashima K., Kamaya M., Ishii E.: *Sens. Actuators B* 9, 149 (1992).
147. Paillard E., Zhou Q., Henderson W.A., Appetecchi G.B., Montanino M., Passerini S.: *J. Electrochem. Soc.* 156, A891 (2009).
148. Zhou Q., Henderson W.A., Appetecchi G.B., Montanino M., Passerini S.: *J. Phys.Chem. B* 112, 13577 (2008).
149. Fredlake C. P., Crosthwaite J. M., Hert D. G., Aki S. N. V. K., Brennecke J. P.: *J. Chem. Eng. Data* 49, 954 (2004).
150. Awad W. H., Gilman J. W., Nyden M., Harris R. H., Sutto T. E., Callahan J., Trulove P. C., DeLong H. C., Fox D. M.: *Thermochim. Acta* 409, 3 (2004).
151. Ding M. S., Jow T. R.: *J. Electrochem. Soc.* 151, A2007 (2004).
152. Diaw M., Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D.: *J. Power Sources* 146, 682 (2005).
153. Saint J., Best A. S., Hollenkamp A. F., Kerr J., Shin J.-H., Doeff M. M.: *J. Electrochem. Soc.* 155, A172 (2008).
154. Wang Y., Zaghib K., Guerfi A., Bazito F. F. C., Torresi R. M., Dahn J. R.: *Electrochim. Acta* 52, 6346 (2007).

155. Markevich E., Baranchugov V., Salitra G., Aurbach D., Schmidt M.A.: *J. Electrochem. Soc.* 155, A132 (2008).
156. Nyten A., Kamali S., Hångstrom L., Gustafsson T., Thomas J. O.: *J. Mater. Chem.*, 16, 2266 (2006).

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
A	parametr vztažený k počtu volných nosičů náboje (iontů)	
A_{Au}	celková geometrická plocha souboru	mm^2
A_{SE}	plocha tuhého elektrolytu v otvorech sítě	mm^2
c	koncentrace	ppm, mol l^{-1} , mol kg^{-1}
c	měrná kapacita	mAh g^{-1}
D	difúzní koeficient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
δ	tloušťka difúzní vrstvy	m
E	potenciál	V
E_a	aktivační energie vodivosti	kJ mol^{-1}
ϵ_r	relativní permitivita	
F	Faradayova konstanta	C mol^{-1}
i	elektrická proudová hustota	A cm^{-2}
I	elektrický proud	A
n	počet vyměňovaných elektronů	
R	univerzální plynová konstanta	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
r^2	determinační koeficient	
σ	měrná vodivost	S cm^{-1}
T	termodynamická teplota	K
T_0	ideální teplota skelného přechodu	K
t_{10}	čas potřebný pro dosažení 10% maximální odezvy	s
t_{90}	čas potřebný pro dosažení 90% maximální odezvy	s
T_{dec}	teplota rozkladu	$^{\circ}\text{C}$
U	elektrické napětí	V
v	průtoková rychlost	ml s^{-1}

Zkratka	Význam
ABIN	2,2'-azo-bis(isobutyronitril)
BEE	benzoin ethyl ether
BMIBF ₄	tetrafluoroboritan 1-butyl-3-methylimidazolia
BMIPF ₆	hexafluorofosforečnan 1-butyl-3-methylimidazolia
BMMITFSI	bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 1-butyl-2,3-dimethylimidazolia
CB	carbon black – saze
CV	cyklická voltametrie
DEC	diethylkarbonát
DMC	dimethylkarbonát
DMFPBF ₄	tetrafluoroboritan 1,2-dimethyl-4-fluoropyrazolia
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EC	ethylenkarbonát
EMI ⁺	kationt 1-ethyl-3-methylimidazoliový
EMIBF ₄	tetrafluoroboritan 1-ethyl-3-methylimidazolia
EMI AlCl ₄	tetrachlorohlinitan 1-ethyl-3-methylimidazolia
EMITFSI	bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 1-ethyl-3-methylimidazolia
EMPBF ₄	tetrafluoroboritan 1-ethyl-2-methylpyrazolia
EPDM	ethylen-propylen-dien monomer
EV	elektromobil
HEMA	2-hydroxyethyl methakrylát
HexadiMA	hexan-1,6-diol-dimethakrylát
HEV	hybridní elektromobil
IL	iontová kapalina
ILs	iontové kapaliny (ionic liquids)
KS6L	typ grafitu
LiBOB	bis(oxalato)boritan lithný
LiFSI	bis(fluorosulfonyl)imid lithný
LiTFSI	bis(trifluoromethylsulfonyl)imid lithný
LSV	lineární voltametrie
MA	kyselina methakrylová
Nafion®	kopolymer poly(tetrafluoroethylenu) s poly(sulfonylfluoridvinyletherem)

NPOE	2-nitrophenyloctyl ether
PEO	poly(ethylenoxid)
PEGDMA	poly(ethylen glykol)dimethakrylát
PEGMA	poly(ethylen glykol)methakrylát
PEGMEMA	poly(ethylen glykol)methylether methakrylát
PHEMA	poly(2-hydroxyethyl methakrylát)
Pt/air	Pt/vzduch
PC	propylenkarbonát
PVC	poly(vinylchlorid)
PVDF	poly(vinylidenfluorid)
PVDF-HFP	poly(vinylidenfluorid)-co-hexafluoropropen
PYR ₁₄ TFSI	bis(trifluoromethylsulfonyl)imid N-methyl-N-butylpyrolidinia
QCM	quartz crystal microbalance
OCP	svorkové napětí článku, napětí naprázdno (open circuit potential)
RH	relativní vlhkost
RTILs	iontové kapaliny kapalně za pokojové teploty (room temperature ionic liquids)
RVC	porézní skelný uhlík (reticulated vitreous carbon)
RSD	relativní směrodatná odchylka
SCE	nasycená kalomelová elektroda
SEI	solid electrolyte interface (ochranná vrstva např. na grafitu)
SLP30	typ grafitu
solid-state	tuhá fáze
SHE	standardní vodíková elektroda
TBAPF ₆	hexafluorofosforečnan tetrabutylamonný
TGA	termogravimetrická analýza
TFSI	bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

PŘÍLOHY – PUBLIKACE

1. Nádherná M., Dominko R., Hanzel D., Reiter J., Gabersček M.: Electrochemical behaviour of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ with ionic liquids at elevated temperature. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156, A619 – A626.
2. Nádherná M., Opekar F., Reiter J.: Ampérometric solid-state NO_2 sensor with ionic liquid-polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* 2011, 56, 5650 – 5655.
3. Nádherná M., Reiter J., Moškon J., Dominko R.: Lithium bis(fluorosulfonyl)imide – $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ ionic liquid electrolyte compatible with graphite. *J. Power Sources* 2011, 196, 7700 – 7706.